

OCT 24 1935

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, W. Pauli, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

66. Band, 2. Heft

(Mit 6 Textfiguren)



Leipzig 1935

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

Inhalt.

	Seite
<i>Fink A., Gross Ph. und Steiner H.,</i> Über die Leitfähigkeit von starken Säuren in Gemischen aus schwerem und leichtem Wasser. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 7. 5. 35.)	111
<i>Pestemer M. und Wiligut L.,</i> Die Ultraviolettabsorption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe. (3. Mitteilung.) Zur Konstitution des Tetrahydrodiphenyls. (Mit 4 Textfiguren.) (Eingegangen am 23. 3. 35.)	119
<i>Skrabal A.,</i> Die chemische Induktion. (Eingegangen am 24. 4. 35.)	129
<i>Verdino A. und Schadendorff E.,</i> Kondensationen von Chlorkohlensäurecholsäure-äthylester mit Aminen und Phenolen. (Eingegangen am 8. 5. 35.)	169
<i>Pongratz A. und Markgraf G.,</i> Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (44. Mitteilung.) (Eingegangen am 8. 5. 1935.)	176
<i>Abel E. und Blumenkranz L.,</i> Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure unter Störung der stationären Einstellung des Reaktionszwischenstoffes. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 16. 5. 35.)	181
<i>Rollett A., Kunzelmann N. und Balog M.,</i> Untersuchungen über Azofarbstoffe I. (Eingegangen am 14. 5. 35.)	193

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

<i>Hayek E.,</i> Über Mischkristallbildung mit Zinnmonoxyd. (Eingegangen am 6. 6. 35.)
<i>Dischendorfer O.,</i> Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon. (Eingegangen am 8. 6. 35.)
<i>Schwarz K.,</i> Die Überföhrungszahl und Wertigkeit des Silbers im flüssigen Silberamalgame. (Eingegangen am 21. 6. 35.)
<i>Leutner R.,</i> Zur Hydrolysegeschwindigkeit zyklischer Azetale. (2. Mitteilung.) (Mit 3 Textfiguren.) (Eingegangen am 18. 6. 35.)
<i>Beutel E. und Kutzelnigg A.,</i> Das Verhalten der Zellulose gegen flüssiges Chlor, Jod und Jod-(1)-Chlorid. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 27. 6. 35.)
<i>Dischendorfer O. und Verdino A.,</i> Über 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon. (Eingegangen am 28. 6. 35.)
<i>Kohlrausch K. W. F. und Ypsilanti Gr. Prinz,</i> Studien zum Ramaneffekt. XLV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substituierte Benzole VII.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Reitz A. W. und Ypsilanti Gr. Prinz,</i> Studien zum Ramaneffekt. XLVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substituierte Benzole VIII.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Pongratz A. und Seka R.,</i> Studien zum Ramaneffekt. XLVII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Benzolpolykarbonsäureester.) (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Kohlrausch K. W. F. und Stockmair W.,</i> Studien zum Ramaneffekt. XLVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Kernsubstituierte Benzoesäureäthylester.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Späth E. und Becke F.,</i> Über die Trennung der Anhaloniumbasen. (15. Mitteilung über Kakteenalkaloide.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Klemenc A., Wechsberg R. und Wagner G.,</i> Zur Kenntnis der Darstellung des Kohlensuboxydes. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Machek G.,</i> Über die Einwirkung von aromatischen Sulfo- und Oxysulfosäuren auf α - und β -Aminosäuren. (2. Mitteilung.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Kohn M.,</i> Einwirkung von Oxalaten auf die blauen Eisenzyanverbindungen. (6. Mitteilung über Eisenzyanverbindungen.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Franke A., Kroupa A. und Schmid O.,</i> Studien über 1,4- und 1,5-Oxidverbindungen. Synthese des 1,5-Oxidodekans. (Eingegangen am 15. 7. 35.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Über die Leitfähigkeit von starken Säuren in Gemischen aus schwerem und leichtem Wasser

Von

ALFRED FINK, PHILIPP GROSS und HERBERT STEINER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Eingegangen am 7. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

1. Bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in Gemischen aus schwerem und leichtem Wasser¹ zeigte sich ein deutlich nicht linearer Anstieg der Geschwindigkeit mit dem analytischen Gehalt des Lösungsmittels an schwerem Wasser. Um aus diesem Verlauf Schlüsse auf den Mechanismus der Rohrzuckerinversion ziehen zu können, halten wir es für notwendig, Aufschlüsse über das Verhältnis der Protonen- und Deutonen-Aktivität (und wenn möglich über das Verhältnis der „Hydroxoniumionen“ H_3O , H_2DO ,

¹ PH. GROSS, H. SUESS und H. STEINER, Naturwiss. 22 (1934) 662. Wir werden im Zusammenhange mit entsprechenden Gleichgewichtsmessungen, die wir im Gange haben, hierauf bald ausführlich zurückkommen. — Die einfachste Annahme über die Dissoziationsverhältnisse wäre die, daß die verschiedenen Hydroxoniumionen, Protonen, bzw. Deutonen in einem Maße abspalten, das jeweils ihrem Gehalt an den Protonen bzw. Deutonen proportional ist, wobei die Proportionalitätskonstante — Dissoziationskonstante — für Protonen und Deutonen verschieden ist. Dieser Ansatz ergibt — eventuell je nach dem Modell kombiniert mit entsprechenden Annahmen über die katalytische Wirksamkeit der betreffenden Hydroxoniumionen — linearen Anstieg der Rohrzuckerinversionsgeschwindigkeit im Widerspruch mit der Erfahrung. Kombiniert man diese Annahmen mit den entsprechenden für die Dissoziation des Wassers in Proton bzw. Deuton und Hydroxyl bzw. Deuteroxyl — die von den ersten nicht alle unabhängig sind — so erhält man Gleichheit der Dissoziationskonstanten von leichtem und schwerem Wasser, ebenfalls im Widerspruch mit der Erfahrung (E. ABEL, E. BRATU und O. REDLICH, Z. physik. Chem., im Erscheinen). Auch ein etwas allgemeinerer Ansatz, der nicht zu $\frac{(HDO)^2}{(D_2O)(H_2O)} = 4$ führt, ergibt noch immer Gleichheit der Dissoziationskonstanten. Abgesehen hievon, kann ein nicht linearer Verlauf auch dann eintreten, wenn es sich wenigstens teilweise um quantenmechanischen Austausch zwischen Atomen am Katalysator (Protonengeber) und solchen am Substrat (Zucker) handelt, weil die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von Wasserstoffatomen miteinander jedenfalls stärker als linear abfällt.

HD₂O, D₂O zueinander) zu erlangen. Einen derartigen Aufschluß erhoffen wir uns aus der Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von schwachen Säuren in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Um aber aus solchen Messungen die Dissoziationsverhältnisse zu berechnen, muß man die Beweglichkeit des Hydroxoniumions, bzw. der entsprechenden isotopen Verbindungen in den verschiedenen Gemischen kennen. Zu deren Bestimmung haben wir Messungen der Leitfähigkeit von Salzsäure (Perchlorsäure) in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser durchgeführt, über die wir im folgenden berichten. Überdies erschien es uns von vornherein möglich, aus derartigen Messungen einen Beitrag zur Kenntnis über den Mechanismus der Beweglichkeit des Wasserstoffions in Wasser zu erhalten.

2. Meßanordnung und Leitfähigkeitszellen. Der elektrische Teil der Meßanordnung war der früher verwendete und genau beschriebene². Diese Apparatur ermöglicht die Messung von Widerständen mit einer Genauigkeit von 0.02%.

Zur Messung der Leitfähigkeit der Lösungen wurden zwei Leitfähigkeitszellen verwendet, die einen Inhalt von 0.80 bzw. 0.45 cm³ besitzen und die ähnlich wie die früher beschriebenen² gebaut sind³. Die Messungen wurden bei 18.000 ± 0.002° C durchgeführt.

Die Eichung der Zellen erfolgt mit Kaliumchloridlösungen („Kahlbaum“-Präparat zur Analyse, zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei Dunkelrotglut getrocknet). Hierbei wurden die folgenden Umstände berücksichtigt: Wurden erstens verschiedene Proben jeweils derselben Lösung nacheinander — ohne die Zellen zwischendurch zu reinigen — in die Zelle gebracht, so zeigten sie wechselnde Widerstände. Da bei den Proben mit schwerem Wasser nur Lösung für jeweils eine Füllung zur Verfügung stand, so wurden die Zellkapazitätsbestimmungen der ersten Füllung zugrunde gelegt. Die Differenzen im betrachteten Konzentrationsgebiet betragen bei verschiedenen Füllungen mit Salzsäurelösungen in leichtem Wasser (erste bis dritte Füllung) nicht mehr als 0.2%. Zweitens war die Leitfähigkeitskapazität der Zellen vom Widerstand der eingefüllten Lösung abhängig. Es wurde mit der Zellkapazität, die sich aus Eichungen an Kaliumchloridlösungen von ungefähr demselben Wider-

² W. FINK und Ph. GROSS, Mh. Chem. 63 (1933) 271, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 142 (1933) 481.

³ Eine eingehende Beschreibung der Zellen, ihrer Eichung und Handhabung erfolgt etwa gleichzeitig in „Mikrochemie“.

stand wie dem der zu untersuchenden Lösung gerechnet. Die Differenz kommt nur bei den Lösungen von Salzsäure in an D_2O sehr reichen Gemischen, deren Konzentration nachträglich durch Titration bestimmt wurde, in Betracht und beträgt dort nicht mehr als 0.5%. Gerechnet wurde mit folgenden Kapazitäten:

Zelle	Widerstandsbereich Ω	Zellkapazität
1	1000	12.013
1	5000—10000	11.811
2	700	7.520
2	3000 — 6000	7.289

3. Herstellung der Lösungen und Konzentrationsbestimmung. Zur Herstellung der Lösungen nahmen wir Kapillarpipetten mit einem Inhalt von zirka 0.1, 0.2, 0.5 und 1 cm^3 . Es wurde jeweils 1 cm^3 (0.5 cm^3) der entsprechenden Wasserprobe mit 0.1 cm^3 0.1 n — 0.05 n Säure versetzt, so daß Lösungen von 0.01 bis 0.005 n resultierten. Die Pipetten waren durch Auswägen auf Ausblasen geeicht und gleichzeitig zur Bestimmung der Dichte der Wasserproben bei Anwendung einer Mikrowaage geeignet.

Zuerst wurde die zu messende Wasserprobe in ein Schliffgefäß gebracht, aus dem sie direkt und fast vollkommen in die Zelle gehebert werden konnte. Nach der Bestimmung der Eigenleitfähigkeit der Wasserprobe wurde diese in das Schliffgefäß zurückgebracht, hiervon 1 cm^3 zur Dichtebestimmung in einer Pipette aufgenommen und diese Menge hierauf in dem inzwischen getrockneten Schliffgefäß mit der entsprechenden Menge Säure versetzt. Nach dem Mischen wurde die Lösung in die Zelle gebracht und ihr Widerstand nach Temperaturangleichung im Thermostaten gemessen.

Um nach der Messung einer Lösung von höherer Konzentration an D_2O die Lösung für weitere Meßpunkte zu verdünnen (Serie), wurde von der wieder aus der Zelle gebrachten Lösung 1 cm^3 pipettiert und neuerlich mit einem entsprechenden Wasser- (H_2O)-Säure-Gemisch versetzt. Aus den Werten der geeichten Pipetten kann daraus sowohl die Säure- als auch die D_2O -Konzentration berechnet werden. Außerdem kann die letztere durch eine direkte Dichtebestimmung nach der Messung eine Kontrolle erfahren, was bei Stichproben befriedigende Übereinstimmung ergab.

Die Bereitung der Lösungen höchster Konzentration an D_2O schien uns aber auf folgendem Wege ratsamer:

Es wurde eine eingewogene Menge $KHSO_4$ und $NaCl$ zusammen in einem evakuierten Röhrchen erhitzt; dieses Röhrchen stand mit

dem Gefäß in Verbindung, welches die Wasserprobe enthielt. Die Bildung von Salzsäure geht mit befriedigender Geschwindigkeit vor sich, wenn man ein wenig Wasser zu dem Salzgemisch vor der Erhitzung destilliert. Bei der nachträglich zu bestimmenden Dichte ist die Dichte der resultierenden Salzsäurelösung zu berücksichtigen. Da die Einwaage des Salzes (KHSO_4), das zur Entwicklung der Salzsäure dient, zu klein und daher zu ungenau ist, wurde die Konzentration durch Mikrotitration nach K. SCHWARZ⁴ in Mengen von 0.1 cm^3 bestimmt. Die Titration wurde mit 0.01 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator durchgeführt. Es wurden mehrere Titrationen derselben Lösung vorgenommen (Verbrauch etwa 150 mm^3 für 0.1 cm^3 Lösung), die Einzelwerte wichen vom Mittelwert um nicht mehr als 1% ab.

Sämtliche Gefäße waren aus Jenaer Glas und womöglich gedämpft, jedenfalls gewässert.

Der in der Tabelle angeführte Wert für $\Lambda_{\infty \text{HCl}}$ 0.0% D_2O ist in derselben Weise wie alle übrigen Werte ermittelt. Die hiebei erzielte Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten⁵ (Differenz $< 0.2\%$) halten wir für ein Argument für die Richtigkeit unserer Arbeitsweise.

Die Dichte von reinem D_2O (d_{18}^{18}) wurde mit 1.1075 ⁶ (bei 18°C , bezogen auf Wasser von 18°C) angenommen. Der Prozentgehalt wurde aus der Dichte bestimmt, wobei vorausgesetzt wurde, daß die Molvolumina von leichtem und schwerem Wasser in der Mischung streng additiv sind; die Berücksichtigung der neuesten Daten von D. B. LUTEN⁷ würde die Zusammensetzung im ungünstigsten Falle um 0.1% verschieben.

4. Materialien. Das Leitfähigkeitswasser (0.0% D_2O) war zweimal destilliertes Wasser, die letzte Destillation erfolgte in einem Apparat mit Quarzkühler. Eine ähnlich gebaute Apparatur in kleinstem Maßstab (für ungefähr $5\text{--}10 \text{ cm}^3$) verwendeten wir für die Wasserproben bis zu einem 20%igen D_2O -Gehalt. Wir erhielten darin nach mehrmaliger Destillation für die Wasserproben spezifische Leitfähigkeiten von $1.10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die höher als 20%igen Wasserproben wurden durch vier- bis fünfmaliges Sublimieren mit flüssiger Luft im Hochvakuum gereinigt; dabei war es zweckmäßig, keinen Zusatz, wie Kalk, KOH, KMnO_4 ,

⁴ K. SCHWARZ, Mikrochemie 12 (1933) 1.

⁵ H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1932, S. 75.

⁶ H. S. TAYLOR und P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 998.

⁷ D. B. LUTEN, Physic. Rev. 45 (1934) 161.

zu verwenden, sondern nur einen Stopfen aus Goldwolle zwischen die einzelnen Ausfriergefäße zu bringen. Dadurch wird ein allfälliges Überspritzen verhindert. Die Eigenleitfähigkeit dieser Wasserproben bewegte sich zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Lösungen von Salzsäure und Überchlorsäure wurden durch Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser aus konzentrierten Säuren, Merck, p. a., bereitet, die Konzentration durch Makrotitration bestimmt. Desgleichen waren KHSO_4 und NaCl reinste Mercksche Präparate, die vor ihrer Verwendung getrocknet wurden.

5. Ergebnisse. Die Ergebnisse unserer Messungen an Salzsäure und Perchlorsäure sind in der Tabelle wiedergegeben. Es ist in der ersten Spalte die Versuchsnummer, in der zweiten die Säure und in der dritten deren Konzentration angegeben. In der vierten Spalte ist angegeben, in welcher der beiden Zellen die Messung vorgenommen wurde. In der fünften Spalte steht der analytische Gewichtsprozentgehalt an Deuteriumoxyd und in der sechsten Spalte die gemessene Äquivalentleitfähigkeit. In der Anmerkung wurden jene Punkte, die einer Verdünnungsserie angehören, durch Seriennummern gekennzeichnet. Alle übrigen Messungen sind Einzelmessungen. Die Messungen, bei denen die Konzentration nachträglich durch Mikrotitration bestimmt wurde, sind in der Anmerkung mit „Titration“ bezeichnet.

Die Werte für die Leitfähigkeit der betreffenden Säure bei unendlicher Verdünnung wurden nach der ONSAGERSCHEN⁸ Formel berechnet. Die hierzu nötigen Daten über Dielektrizitätskonstante und Viskosität der Mischungen wurden aus den Literaturwerten⁹ für die reinen Komponenten linear interpoliert. Die so berechneten Werte sind in der siebenten Spalte der Tabelle angegeben und in Fig. 1 gegen den Prozentgehalt der Mischung an D_2O aufgetragen. Wir verwenden dasselbe Diagramm für Salzsäure und Perchlorsäure, weil die Messungen in reinem Wasser sehr nahe beisammenliegen. Die Literaturwerte¹⁰ für die Leitfähigkeit von Salzsäure und Perchlorsäure bei 25° C — bei 18° C liegen Messungen nicht vor — unterscheiden sich bei den Konzentrationen $0 \cdot 01 \text{ n}$ um 1·5% und $0 \cdot 02 \text{ n}$ um 1%¹⁰.

⁸ L. ONSAGER, Physik. Z. 28 (1927) 277.

⁹ H. S. TAYLOR und P. W. SELWOOD, l. c.; G. N. LEWIS, A. R. OLSON und W. MARONEY, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 4731.

¹⁰ International Critical Tables, VI, 1929, 242. Diese Messungen für Perchlorsäure dürften wenig genau sein, der a. a. O. angeführte Wert für die Konzentration $0 \cdot 005 \text{ n}$ ist identisch mit dem für die Konzentration $0 \cdot 01 \text{ n}$.

Nr.	Säure	Säurekonz. $c \cdot 10^2$	Zelle	Prozent D_2O	Λ	Λ_∞	Anmerkung
1	HCl	0.623	I	0.0	366.9	377.4	
2	HClO ₄	0.647	I	0.0	366.8	377.6	
3	"	0.666	I	0.0	367.0	377.9	
4	HCl	0.552	I	0.3	365.4	375.3	
5	"	0.539	I	1.4	358.8	368.4	
6	HClO ₄	0.666	I	1.4	358.5	369.2	
7	HCl	0.523	I	1.4	359.2	368.7	
8	"	0.623	I	2.6	362.1	372.5	
9	"	0.552	I	5.8	357.5	367.2	Serie 1
10	"	0.624	I	9.5	349.0	359.1	Serie 1
11	"	0.523	I	12.8	344.6	353.7	
12	HClO ₄	0.666	I	13.6	338.6	348.9	
13	HCl	0.539	I	13.6	338.0	347.2	
14	"	0.624	I	20.1	335.7	345.5	Serie 1
15	"	0.624	I	25.5	320.4	329.9	Serie 2
16	"	0.624	I	41.6	300.0	309.9	Serie 2
17	"	0.624	I	53.4	287.4	296.1	Serie 2
18	"	0.624	I	61.0	281.0	289.6	Serie 2
19	"	1.909	II	64.9	269.0	283.5	Titration
20	"	0.624	I	69.5	274.0	282.3	Serie 2
21	"	0.516	I	81.8	257.2	264.5	
22	"	1.084	II	93.3	244.2	254.3	Titration
23	"	1.328	II	95.3	239.6	250.7	Titration
24	"	2.265	II	97.4	240.9	254.8	Titration

Leitfähigkeit Λ (Spalte 6) von Salzsäure und Perchlorsäure (Spalte 2) in Wasser bei der Konzentration c (Spalte 3) und verschiedenem Prozentgehalt an D_2O (Spalte 5) und Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_∞ (Spalte 7) bei dem betreffenden Prozentgehalt. Unter Zelle steht die Nummer der Zelle, in der die Messung ausgeführt wurde. In der Anmerkung sind die zu einer Serie gehörigen Punkte zusammengefaßt bzw. hervorgehoben, in welchen Fällen Konzentrationsbestimmung durch Mikrotitration erfolgte.

Auf die Übereinstimmung unserer Werte bei 0.0% D_2O mit Literaturwerten haben wir bereits hingewiesen. Ein Vergleich mit Literaturwerten¹¹ ist sonst nur für einen Wert [100% D_2O (extrapoliert), $\Lambda_\infty = 269.0$ bei 18° C] durchführbar. Dieser Wert liegt deutlich um 5% höher als der von uns gemessene. Hiezu sei bemerkt, daß unser Wert auf einer Kurve mit den Werten bei 95% und 93% liegt, obwohl die Säurekonzentration bei diesen nur halb so groß ist und die Messungen voneinander vollkommen unabhängig erfolgten. Man wird auch kaum annehmen dürfen, daß die Diskrepanz durch einen Fehler im Titrationsverfahren hervorgerufen wird, weil der Meßpunkt

¹¹ G. N. LEWIS und T. C. DOODY, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 3505.

bei rund 65% D_2O (Konzentrationsbestimmung durch Titration) sich gut zwischen die Punkte bei 61% und 70% D_2O einfügt.

Wie die Kurve, Fig. 1, zeigt, ist der Verlauf nicht linear, aber von der Linearität nicht stark abweichend. Der gesamte Kurvenverlauf wird durch zwei Umstände bedingt. Erstens durch die Konzentration der jeweils vorhandenen „Hydroxoniumionen“ (H_3O , H_2DO , HD_2O , D_3O); zweitens durch die verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit von Proton bzw. Deuton aus einem „Hydroxoniumion“ zu

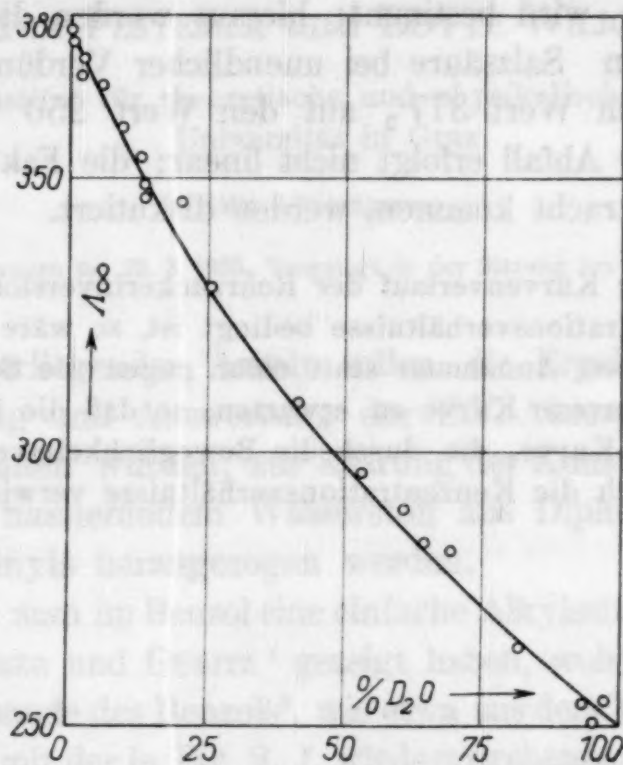


Fig. 1. Leitfähigkeit von Salzsäure bei unendlicher Verdünnung aufgetragen gegen den analytischen Prozentgehalt des Wassers an Deuteriumoxyd.

dem nächstgelegenen Wassermolekül, wenn man einen GROTTTHUSSCHEN Leitfähigkeitsmechanismus für die besonders hohe Beweglichkeit des Wasserstoffions annimmt, welchen Mechanismus in letzter Zeit J. D. BERNAL und R. H. FOWLER¹² auf Grund eines Tunneleffekts behandelt haben. Allerdings spricht die hohe Beweglichkeit des D_3O -Ions (Messungen in reinem D_2O) gegen die Annahme, daß die ganze Überbeweglichkeit durch einen Tunneleffekt bedingt wird¹³. Die Ausbuchtung in der Mitte ist, wenn es sich auch nur teilweise um einen Austauschereffekt handelt, so zu verstehen: die Wahrscheinlichkeit des Aus-

¹² J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. chem. Physics 1 (1933) 515.

¹³ Hierbei ist allerdings vorausgesetzt, daß eine wirklich vollständige Behandlung des Problems unter Berücksichtigung des Hin- und Herspringens sowie anderer statistischer Effekte die behauptete Massenabhängigkeit nicht ändert (Bemerkung von Herrn Otto Halpern).

tausches von „Wasserstoffionen“ zwischen benachbarten Molekülen wird offenbar in der Nähe von 50% D_2O ein Minimum haben, worauf Herr OTTO HALPERN (New York) in einer privaten Bemerkung vor der experimentellen Verifizierung hinwies¹⁴.

Zusammenfassung.

Die Äquivalentleitfähigkeit von Salzsäure und Perchlorsäure in zirka 0.01 *n* Lösungen bei 18° C in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser wird bestimmt; hieraus werden die Werte für die Leitfähigkeit von Salzsäure bei unendlicher Verdünnung berechnet. Sie fällt von dem Wert 377₅ auf den Wert 250 in reinem Deuteriumoxyd. Der Abfall erfolgt nicht linear; die Faktoren, die hierfür als Grund in Betracht kommen, werden diskutiert.

¹⁴ Wenn der Kurvenverlauf der Rohrzuckerinversion im wesentlichen durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt ist, so wäre für die Leitfähigkeit unter denselben Annahmen statt einer gegen die Gerade nach unten konkaven eine konvexe Kurve zu erwarten, so daß die im Text erwähnte, Ausbuchtung der Kurve, die durch die Beweglichkeitsverhältnisse hervorgerufen wird, durch die Konzentrationsverhältnisse verwischt sein kann.

Die

die U
deriv
Hydr
Tetrasich,
der A
Fig.
pylb
die
log
Dop
zeig
Exti

64 (

Lich
metA. 1
ver

Die Ultraviolettaborption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe

(3. Mitteilung)

Zur Konstitution des Tetrahydrodiphenyls

Von

MAX PESTEMER und LOTTE WILIGUT

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Eingegangen am 23. 3. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

In der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse, die durch die Untersuchung und Auswertung der U.V.-Absorption von Benzolderivaten gewonnen wurden, zur Klärung der Konstitution des durch Hydrieren mit naszierendem Wasserstoff aus Diphenyl gewonnenen Tetrahydrodiphenyls herangezogen werden.

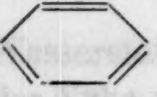
Substituiert man im Benzol eine einfache Alkylseitenkette, so ändert sich, wie PESTEMER und GÜBITZ¹ gezeigt haben, wohl die Feinstruktur der Absorptionsbande des Benzols², wie etwa aus dem Vergleich dieser in Fig. 1, Kurve 1, mit der in Fig. 2, 1, wiedergegebenen Bande des *n*-Propylbenzols ersichtlich ist, nicht jedoch die Höhe der Bande, also die Extinktion der Substanz (Benzol $\log \epsilon_{\max} = 2.34$; *n*-Propylbenzol $\log \epsilon_{\max} = 2.39$ ³). Tritt jedoch in der substituierten Alkylkette eine Doppelbindung in konjugierter Stellung zum Benzolkern auf, so zeigt die Absorptionsbande eine außerordentlich starke Erhöhung der Extinktion. Als Beispiele seien die Messungen von SCHORNING⁴ an


¹ 2. Mitteilung dieser Reihe: M. PESTEMER und O. GÜBITZ, Mh. Chem. 64 (1934) 426, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 340.

² Nach K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) 13 (1931) 212.

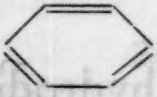
³ $\epsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J_D}}{c \cdot d}$, J_0 Intensität des eintretenden, J_D des austretenden Lichtes, c Konzentration in Molen je Liter Lösung, d Schichtdicke in Zentimetern, ϵ dekadischer, molarer Extinktionskoeffizient.

⁴ Dissertation PAUL SCHORNING, Berlin 1933; vgl. R. O. HERZOG und A. HILLMERS, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 1303. Die Daten für die Kurven verdanken wir einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Dr. R. O. HERZOG.

Propenylbenzol  $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ (Fig. 2, 3) sowie unsere an

Styrol  $-\text{C}=\text{CH}_2$ (Fig. 1, 2) angeführt, die in Überein-

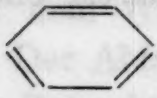
stimmung mit Messungen von RAMART-LUCAS und AMAGAT⁵ an Styrol

und Oktylstyrol  $-\text{C}=\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$ zeigen, daß hier Er-

höhungen der Extinktion um mindestens 1 im $\log \epsilon$, also um mehr


als eine Zehnerpotenz gegenüber dem Benzol auftreten. Eine be-

sonders starke Extinktionserhöhung fanden wir beim α -Phenyl- α ,

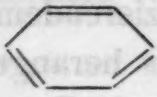
γ -Pentadien  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ (Fig. 3, 1), das zwei

fortlaufend zum Benzolkern konjugierte Doppelbindungen enthält

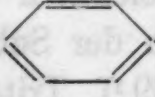
und dessen Extinktion sogar stärker ist als die des Diphenyls

 (Fig. 3, 2), das zwei miteinander konjugierte Benzol-

kern darstellt. RAMART-LUCAS⁵ konnte bei ihren Untersuchungen über

die Phenylolefine von der Konstitution  $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{CH}_2$

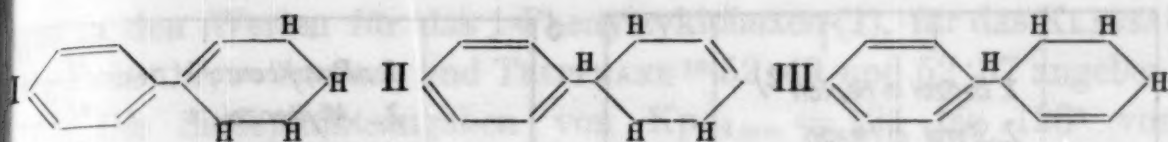
weilers zeigen, daß sich der Benzolkern und die Doppelbindung in der Seitenkette in Bezug auf die Absorptionsbande nicht mehr beeinflussen, sobald die Doppelbindungsgruppe durch kein C-Atom ($n=0$) vom Benzolkern getrennt ist. Dies geht auch aus der von

SCHORNING⁴ gemessenen Kurve des Allylbenzols  $-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$

(Fig. 2, 2) hervor ($n=1$), die durchaus von der des isomeren Propenylbenzols abweicht und größtenteils mit der des n -Propylbenzols zusammenfällt.

Auf Grund dieser Ergebnisse erhält man eine Möglichkeit, die Struktur des Tetrahydrodiphenyls zu klären. Die organische Erfahrung lehrt, daß bei Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mehreren Benzolringen durch naszierenden Wasserstoff zuerst ein Benzolkern vollkommen hydriert und dann erst ein nächster angegriffen wird. Demnach ist anzunehmen, daß im Tetrahydrodiphenyl ein vierfach hydrierter Benzolkern neben einem intakten vorliegt. Unbekannt war bisher die Lage der einen nicht aufgespaltenen Doppelbindung im hydrierten Benzolkern. Sie kann folgenden drei Strukturformeln

⁵ RAMART-LUCAS und P. AMAGAT, Bull. Soc. chim. France (4) 51 (1932) 965.



entsprechen. Bei Kenntnis der Absorptionsbande läßt sich nach obigen Überlegungen entscheiden, ob die Doppelbindung konjugiert liegt (Formel I) oder nicht (II und III). Bei der der Formel I entsprechenden Konstitution müßte die Kurve des Tetrahydrodiphenyls durchaus ähnlich der des Styrols oder des Propenylbenzols verlaufen, während sonst Ähnlichkeit mit Allyl- und Propylbenzol zu erwarten wäre. Fig. 4 stellt die Bande des Tetrahydrodiphenyls in Hexan und in Methanol als Lösungsmittel dar, die starke Ähnlichkeit mit denen der erstgenannten Stoffe insbesondere in Bezug auf die Höhe der Extinktion erkennen läßt, wonach dieser Substanz ebenfalls eine konjugierte Doppelbindung zuzuordnen ist. Demnach muß man dem Tetrahydrodiphenyl die Konstitutionsformel I zuweisen. Es ist also identisch mit dem schon bekannten 1-Phenylzyklohexen-(1).

Die durch die Konjugation der Doppelbindung zum Benzolkern bedingten besonderen Verhältnisse bei der Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen, die sich durch die oben aufgezeigte Extinktionserhöhung der Absorptionsbande zu erkennen geben, müssen im Sinne der Dispersionskurve auch bei der Molrefraktion aufscheinen. Tatsächlich läßt sich auch hier eine Parallelität zwischen Molrefraktion und U. V.-Absorption aufzeigen, in ähnlicher Weise, wie sie LEDERLE und RIECHE⁶ bei ihren Arbeiten über Peroxyde fanden. Schon auf Grund der Arbeiten von BRÜHL ließ sich zeigen⁷, daß die Konjugation einer Doppelbindung zum Benzolkern eine Exaltation in der Molrefraktion und -dispersion hervorruft, und KLAGES⁸ stellte fest, daß eine Exaltation auch auftritt, wenn eine zyklische Doppelbindung in Konjugation zu einem Benzolkern steht, während Doppelbindungen, die dem Phenylrest nicht benachbart sind, normale Refraktion und Dispersion zeigen.

Es stimmt auch der von FLEISCHER und SIEFERT⁹ für Tetrahydrodiphenyl gefundene Wert für die Molrefraktion $M_D = 52.12$

⁶ E. LEDERLE und A. RIECHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2573.

⁷ Siehe: S. SMILES und O. HERZOG, Chem. Konstitution u. physik. Eigenschaften. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1914. S. 315.

⁸ A. KLAGES, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 2365.

⁹ K. FLEISCHER und F. SIEFERT, Liebigs Ann. Chem. **422** (1921) 310.

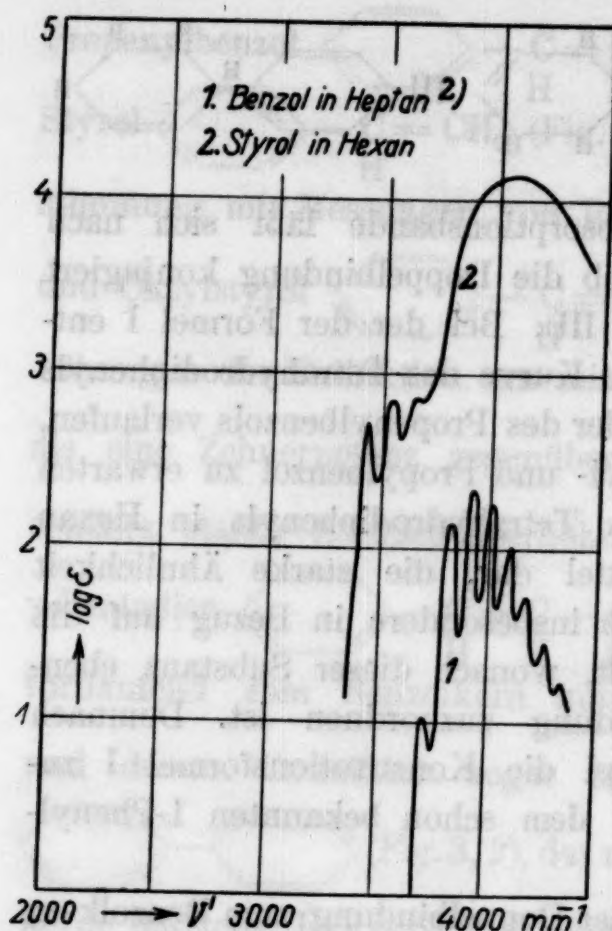


Fig. 1.

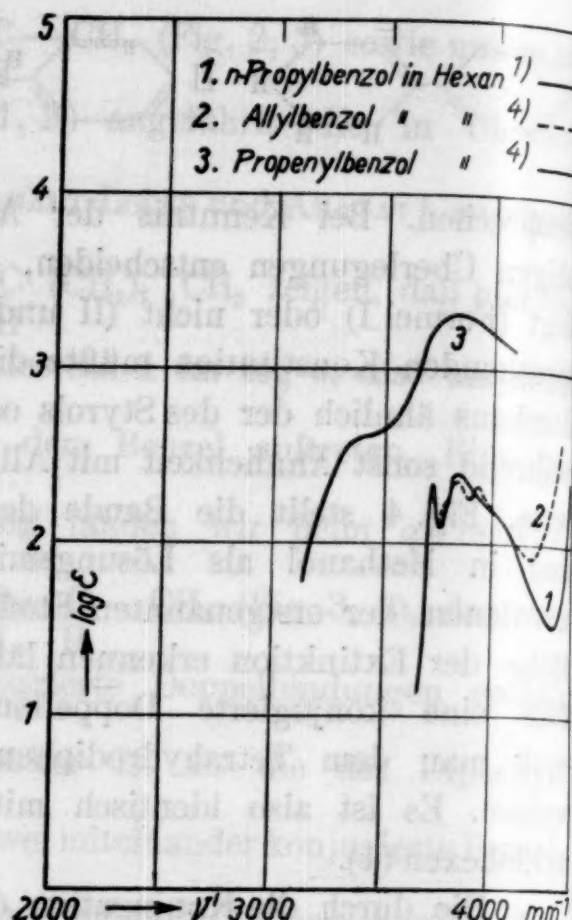


Fig. 2.

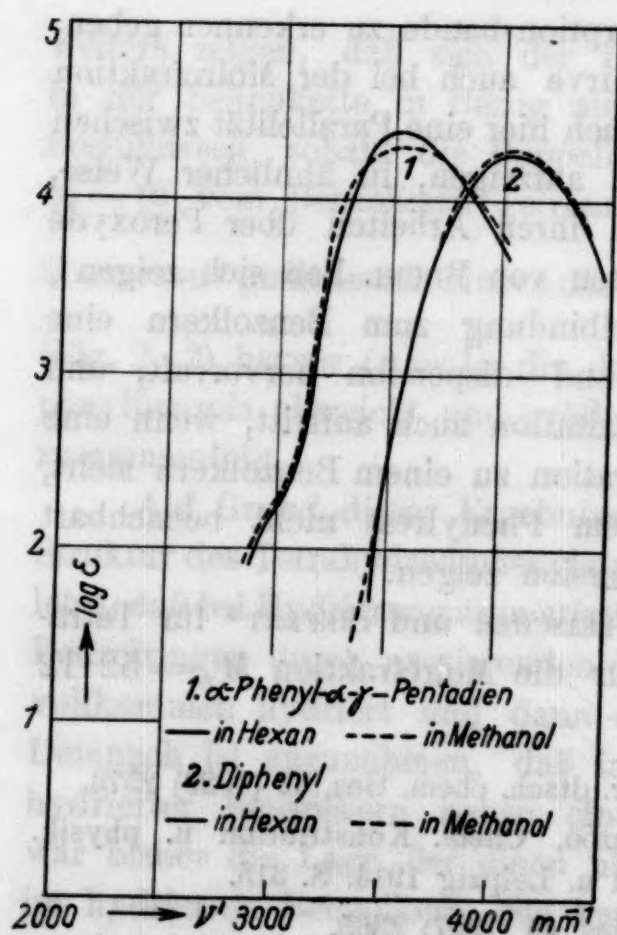


Fig. 3.

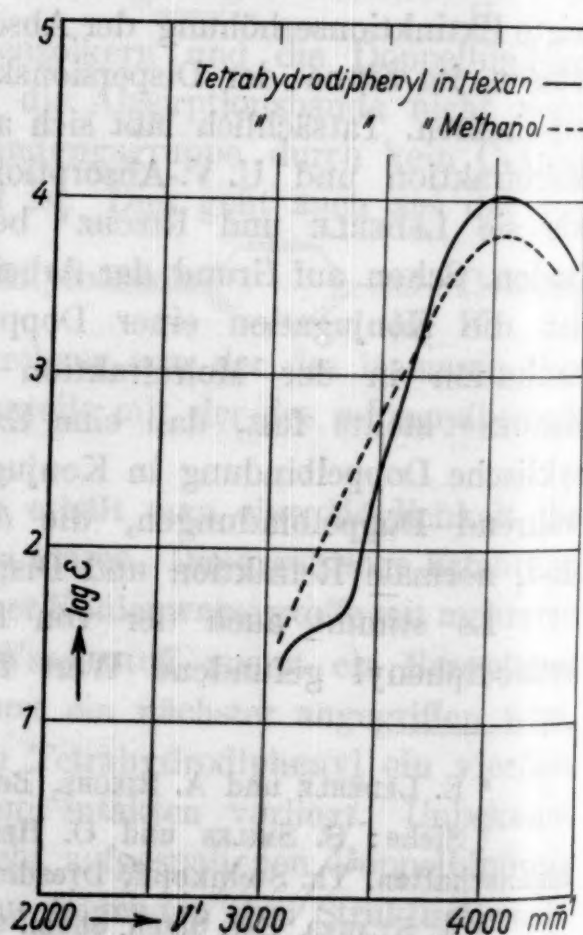


Fig. 4.

gut zu den Werten für das 1-Phenylzyklohexen-(1), für das KLAGES⁸ $M_D = 52.17$, v. AUWERS und TREPPMANN¹⁰ 52.49 und 52.37 angeben.

Die Siedepunktangaben von $Kp_{14\text{ mm}} = 124$ bis 126° von FLEISCHER und SIEFERT⁹ für Tetrahydrodiphenyl und von $Kp_{15\text{ mm}} = 126$ bis 127° für das Phenylzyklohexen nach v. AUWERS und TREPPMANN¹⁰ sprechen durch ihre praktische Identität ebenfalls für die Identität des vierfach hydrierten Diphenyls mit dem auf anderem Wege hergestellten 1-Phenylzyklohexen-(1).

Experimentelles.

Die Methodik der Aufnahmen und die Reinigung der Lösungsmittel war dieselbe wie in der 2. Mitteilung dieser Reihe¹.

Styrol: Es wurde das bei Kahlbaum käufliche Präparat verwendet. Da sich beim Stehen immer meta-Styrol bildet, wurde die Substanz am Wasserbad im Vakuum (15 mm Hg) mehrmals destilliert und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, bis der Brechungsindex mit dem in der Literatur¹¹ angegebenen Wert $n_D^{210} = 1.5446$ übereinstimmte. Die gemessenen Werte der Absorptionskurve für die Lösung in Hexan und Methanol sind in Fig. 1, Kurve 2 und in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Die Absorptionskurven der beiden Lösungen fallen so nahe zusammen, daß in Fig. 1 nur die der Hexanlösung zur Darstellung gebracht wurde. Die Kurve stimmt mit der von RAMART-LUCAS und P. AMAGAT⁵ gemessenen gut überein, nur daß unsere Messungen die Feinstruktur besser aufzulösen scheinen und an Stelle zweier Teilbanden drei solche dem aufsteigenden Ast überlagert zeigen.

α -Phenyl- α - γ -Pentadien wurde nach KLAGES¹² aus Zimtaldehyd und Äthylmagnesiumbromid hergestellt. Das Additionsprodukt wurde nach zwölfstündigem Stehen in eisgekühlte 30% ige Schwefelsäure eingetropft und das Rohprodukt mit Äther ausgezogen, gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde aus dem bereits teilweise polymerisierten Rohprodukt im Vakuum (16 mm Hg) über Siedesteinchen und Silberstaub eine Fraktion zwischen 100 und 150° gewonnen. Da diese bei weiterer Vakuumdestillation wieder zu polymerisieren drohte, wurde sie vom Wasserbad in eine Kältemischung von -25° in evakuierten Zweikugelhöhen langsam mehrmals fraktioniert umgedunstet, bis so eine Fraktion bei einer Mikrosiedepunktsbestimmung im Vakuum Übereinstimmung mit dem Wert von KLAGES¹² ($Kp_{16\text{ mm}} = 116^\circ$) ergab. Diese Fraktion wurde dreimal weiter umgedunstet und festgestellt, daß jede dieser drei Fraktionen bei charakteristischen Extinktionen in der Nähe des Bandenmaximums die gleiche Wellenzahl in der Absorptionsbande aufwies. Mit der letzten dieser Teilfraktionen, die somit als optisch konstant zu bezeichnen war, wurden die Messungen,

¹⁰ K. v. AUWERS und W. TREPPMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **48** (1915) 1217; vgl. BEILSTEINS Handb. d. org. Chem., 4. Aufl., Bd. V, S. 525; 1. Erg. V. Bd., S. 251.

¹¹ BEILSTEINS Handb. d. org. Chem., 4. Aufl., Bd. V, S. 574.

¹² A. KLAGES, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1769.

deren Ergebnisse in Fig. 3 und Tabelle 3 und 4 wiedergegeben sind, durchgeführt.

Diphenyl: Die in der 1. Mitteilung dieser Reihe¹³ nach der WINTHER-Methode gemachte Aufnahme wurde mit der Sektorenmethode wiederholt, um vollkommen vergleichbare Werte zu erhalten. Lage und Verlauf der Kurven sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. Die Absorptionskurven der Hexan- und Methanollösung sind in Fig. 3 und in Tabelle 5 und 6 wiedergegeben.

Tetrahydrodiphenyl wurde nach FLEISCHER und SIEFERT⁹ durch Hydrierung von Diphenyl mit Natrium und Amylalkohol dargestellt. Um den Reinheitsgrad zu prüfen, wurden von der ersten Fraktion, die bei 14 mm Hg zwischen 124 und 126° übergang, weitere durch Vakuumdestillation gewonnene Fraktionen im U.-V. untersucht, bis sich keine Veränderung des Spektrums mehr feststellen ließ. Das optisch reine Tetrahydrodiphenyl wurde vor der Messung nochmals im Vakuum destilliert und sofort verwendet. Die Absorptionskurven für die Lösung in Hexan und in Methanol sind in Tabelle 7 und 8 und in Fig. 4 wiedergegeben. Im Gegensatz zu Styrol ist der Einfluß des Lösungsmittels — Erniedrigung und Verbreiterung der Bande in Methanol — deutlich zu erkennen.

Tabelle 1.

Styrol in Hexan.

$c = 0.0242$ Mole i. L.; $+c = 0.000188$ Mole i. L.

$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$	
4.120		(max. = 4070)
4.096		3983 4174
4.047		3964 4204
4.014		3943 4232
3.895		3875 4313
3.848		3858 4347
3.748		3833 4408
3.649		3807 4424
3.549		3806
3.468		3801
3.396		3798
3.295		3778
3.248		3775
3.206		3770
3.167		3766
3.145		3764
3.114		3760
3.084		3758
3.047		3745
2.994		3744
+2.957		3739

¹³ M. PESTEMER und J. CECELSKY, Mh. Chem. **59** (1932) 113, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **140** (1931) 541.

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

log ϵ	ν' mm ⁻¹				
2.947					3731
2.905					3720
+2.876					3732
2.870			(max. = 3660)		
2.866			3644	3680	3704
2.850		(max. = 3548)			
2.829		3532	3565	3643	
2.794		3530	3570	3627	
2.744		3526	3572	3622	
2.715	(max. = 3440)				
2.710	3438	3442	3525	3578	3612
2.682	3437	3442	3523	3583	3612
2.646	3435	3445	3515	3587	3611
2.591	3428	3460	3513		
2.545	3428	3459	3511		
2.503	3427	3458	3507		
2.464	3422	3455	3503		
2.427	3416	3459	3502		
2.391	3412	3472	3500		
2.314	3412				
2.148	3408				
2.014	3409				
1.848	3403				
1.715	3395				
1.242	3378				
1.128	3368				

Tabelle 2.

Styrol in Methanol.

 $c = 0.00621$ Mole i. L.; $+c = 0.000454$ Mole i. L.

log ϵ	ν' mm ⁻¹	
4.118	(max. = 4072)	
+4.074	3970	4075
+4.041	3937	4202
+4.013	3925	4220
+3.975	3916	4262
3.939	3856	4336
3.839	3844	4392
3.758	3819	
3.736	3805	
3.675	3804	
3.585	3798	
3.496	3793	

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

$\log \varepsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$		
3.420			3785
3.335			3779
3.273			3773
3.182			3762
3.136			3756
3.055			3756
2.982			3738
2.938			3724
2.900	(max. = 3542)		
2.877	3535	3550	3709
2.786	3523	3577	3620
2.735	(max. = 3442)		
2.697	3430	3455	3512
2.642	3426	3460	3508
2.605	3424	3462	3503
2.539	3414	3467	3492
2.439	3410		
2.358	3410		
2.306	3408		
2.187	3405		
2.059	3402		
1.987	3397		

Tabelle 3.

 α -Phenyl = α - γ -Pentadien in Hexan. $c = 0.01052$ Mole i. L.; $+c = 0.001052$ Mole i. L.

$\log \varepsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$		$\log \varepsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$
+4.400	(max. = 3515)		2.864	3153
+4.355	3445	3616	2.788	3145
+4.308	3422		2.256	3002
+4.190	3357	3763	2.167	2957
+4.076	3330	3841	2.076	2910
+4.043	3327	3848	1.957	2890
+4.006	3315	3862	1.868	2870
+3.952	3303		1.653	2850
+3.804	3280	3954	1.565	2842
+3.788	3265	3988	1.489	2832
3.656	3224		1.374	2812
3.567	3195		1.208	2792
+3.547	3203	4045	1.137	2775
3.355	3180		1.075	2752
3.266	3180		0.956	2705
3.190	3172		0.868	2662
2.952	3165		0.756	2620

Tabelle 4.

 α -Phenyl = α - γ -Pentadien in Methanol.

 $c = 0.00521$ Mole i. L.; $+c = 0.000521$ Mole i. L.

log ϵ	ν' mm^{-1}		log ϵ	ν' mm^{-1}	
4.335	(max. = 3550)		2.982	3134	
+4.259	3432	3695	2.863	3125	
+4.171	3357		2.774	3110	
+4.095	3315		2.699	3104	
4.082	3307	3838	2.682	3095	
+4.016	3281	3878	2.563	3077	
4.016	3283	3882	2.474	3072	
3.963	3257	3901	2.383	3046	
+3.954	3260	3896	2.175	2967	
3.874	3232	3964	2.080	2923	
3.782	3220	4097	1.960	2876	
3.662	3205		1.872	2843	
3.573	3202		1.796	2877	
3.497	3195		1.681	2777	
3.378	3170		1.561	2744	
3.259	3160		1.472	2728	
3.171	3152		1.382	2705	
3.095	3150		1.263	2545	

Tabelle 5.

Diphenyl in Hexan.

 $c = 0.00195$ Mole i. L.; $+c = 0.01719$ Mole i. L.

log ϵ	ν' mm^{-1}		log ϵ	ν' mm^{-1}	
4.270	(max. = 4030)		3.521	3660	
4.239	3967	4099	3.161	3584	
4.178	3897	4205	+3.015	3563	
4.088	3842	4249	+2.694	3530	
4.041	3829		+2.652	3530	
3.999	3809	4312	+2.297	3490	
3.960	3790	4326	+2.255	3487	
3.923	3781		+1.798	3435	
3.888	3766	4359	+1.699	3413	
3.804		4388	+1.617	3410	
3.597		4457	+1.545	3402	

Tabelle 6.

Diphenyl in Methanol.

 $c = 0.001903$ Mole i. L.

log ϵ	ν' mm^{-1}		log ϵ	ν' mm^{-1}	
4.290	(max. = 4030)		4.235	3930	4160
4.272	3975	4092	4.189	3890	

(Fortsetzung der Tabelle 6.)

$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$		$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$	
4.099	3832	4248	2.835	3545	
4.010	3793	4306	2.792	3535	
3.899	3758	4368	2.612	3510	
3.750	3702		2.537	3500	
3.608	3660		1.909	3420	
3.495	3638		1.834	3415	
3.391	3614		1.753	3405	
3.253	3588		1.645	3390	
3.136	3575		1.500	3362	
3.000	3560				

Tabelle 7.

Tetrahydrodiphenyl in Hexan.

 $c = 0.003563 \text{ Mole i. L.}$

$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$		$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$	
4.020	(max. = 4044)		3.118	3658	
3.999	3996	4092	3.027	3643	
3.977	3975	4130	2.638	3565	
3.946	3916	4181	2.382	3500	
3.916	3893		2.264	3482	
3.879	3856	4250	2.178	3467	
3.779		4323	1.679	3380	
3.698	3791	4388	1.598	3345	
3.423	3728		1.546	3245	
3.377	3718		1.480	3162	
3.335	3707		1.381	3107	
3.296	3700		1.299	3082	
3.223	3674				

Tabelle 8.

Tetrahydrodiphenyl in Methanol.

 $c = 0.002987 \text{ Mole i. L.}$

$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$		$\log \epsilon$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$	
3.790	(max. = 4060)		2.804	3540	
3.775	3991	4120	2.745	3500	
3.703	3921	4214	2.639	3465	
3.653	3891	4252	2.558	3430	
3.619	3862	4272	2.459	3390	
3.591	3842	4294	2.001	3240	
3.554	3817	4308	1.922	3215	
3.500	3794		1.623	3120	
3.412	3764		1.557	3100	
3.300	3726		1.458	3060	
3.195	3692		1.376	3043	
2.895	3566		1.304	3028	

lebige
kurzle
die ch
lebige
schen
Meng
so läl
Instal
der S
besch
Bode
darge
einer
der ,

stabil
Aufg
von
welch
geset

143 (1
zahl i

Die chemische Induktion

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 24. 4. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

S. Z. = Stationärer Zustand.

P. G. P. = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.

P. M. R. = Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.

G. Z. = Grenzzustand.

K. U. = Konstantes Umwandungsverhältnis.

§ 1. **Bisherige Ergebnisse.** Wie die Umwandlung eines *langlebigen Radioelementes* in ein radioinaktives Element über *instabile*, kurzlebige Radioelemente als Zwischenprodukte verläuft, so gehen auch die chemischen Reaktionen relativ langlebiger Reaktanten über kurzlebige *Instabile* vor sich. Und wie die Menge eines kurzlebigen Zwischenelementes im „radioaktiven Gleichgewichte“ sich durch die Menge des Mutterelementes und die Zerfallskonstanten darstellen läßt, so läßt sich im Falle der chemischen Reaktionen die Konzentration der Instabilen im „stationären Zustande“ (S.Z.) durch die Konzentrationen der Stablen und die Geschwindigkeitskoeffizienten der Urreaktionen beschreiben. Die Methode der Herleitung dieser Beziehung auf dem Boden der klassischen chemischen Mechanik habe ich vor kurzem dargelegt¹. Dank dieser Beziehung ist es möglich, die Geschwindigkeit einer „Zwischenstoffreaktion“ allein durch die Konzentrationen der an der „Bruttoreaktion“ beteiligten *stabilen Reaktanten* wiederzugeben.

In Ansehung des Verlaufes der chemischen Reaktionen über instabile Zwischengebilde ist man in der chemischen Kinetik vor folgende Aufgabe gestellt: Gegeben ist ein „*Reaktionsschema*“ oder ein „*System von Urreaktionen*“, an dem Stabile und Instabile beteiligt sind. Zu welchen *Bruttoreaktionen* führt dieses System, und wie lauten die *Zeitgesetze* der letzteren?

¹ A. SKRABAL, Mh. Chem. **64** (1934) 289, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 143 (1934) 203. Diese Arbeit wird in der Folge mit A. S. I und der Seitenzahl in den Monatsheften zitiert.

Ist das System so geartet, daß es nur zu *einer* Bruttoreaktion auf *einer einzigen* Reaktionsbahn führt, so nennen wir das System ein „*Einzelsystem*“. Sind die Urreaktionen des Einzelsystems alle *monomolekular*, so führt die Lösung obiger Aufgabe zu einem Zeitgesetze, das von der gleichen Form ist wie das Zeitgesetz der „*Direktreaktion*“. Aus dem experimentellen Ergebnis der Geschwindigkeitsmessung, von welcher wir voraussetzen, daß sie sich auf die Messung der zeitlichen Veränderlichkeit der Stablen während der Hauptperiode der Bruttoreaktion erstreckt, werden wir dann nicht entnehmen können, ob die Bruttoreaktion direkt oder indirekt über Instabile verläuft.

Das ändert sich sofort, sowie die Urreaktionen *höherer* als erster Ordnung sind. Die Lösung obiger Aufgabe führt dann zu Zeitgesetzen, deren *Nenner* die *Konzentrationen* einzelner Reaktanten der Bruttoreaktion enthalten kann. Da die Zeitgesetze von Direktreaktionen *keinen* solchen Nenner aufweisen, ist das Aufscheinen eines Nenners im experimentell aufgefundenen Zeitgesetz ein untrügliches Zeichen dafür, daß der betreffende Vorgang eine *Zwischenstoffreaktion* ist.

Mitunter besteht der Nenner des Zeitgesetzes der Zwischenstoffreaktion aus *sehr vielen Gliedern*. Die experimentelle Aufdeckung des „*allgemeinen Zeitgesetzes*“ derartiger Zwischenstoffreaktionen ist alsdann eine außerordentlich schwierige Aufgabe. Sie vereinfacht sich, wenn man die Konzentrationen der Reaktanten derart wählt, daß *alle* Glieder des Nenners *bis auf eines* verschwindend klein werden. An Stelle des *allgemeinen* Zeitgesetzes erhält man derart eine Reihe von „*Grenzzeitgesetzen*“, die aus ersterem durch *Entartung* hervorgehen. Solche Grenzzeitgesetze habe ich vor vielen Jahren bei den *Halogenbleichlaugenreaktionen* auffinden können². Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie *nicht die Glieder von Nebenreaktionen* sind, wie man von vornherein annehmen könnte, sondern mit der Veränderung der Konzentrationen der Reaktanten allmählich *ineinander übergehen*, ein Zusammenhang, den ich seinerzeit als „*Zeitgesetzwechsel*“ bezeichnet habe. Die Theorie der Zwischenstoffreaktionen hat auch die Lösung *dieses Problems* gebracht.

Die *Einzelsysteme höherer Ordnung* zeigen noch eine weitere Besonderheit. Wenn das Einzelsystem so geartet ist, daß alle Instabilen des Systems nach den Urreaktionen des Systems *selbst* entstehen, so liegt ein „*Autosystem*“ vor. Die Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion des Autosystems sind lediglich Funktionen der Konzentrationen der Stablen bzw. der Umsatzvariab-

² Literatur bei A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 40 (1934) 232.

len der Bruttoreaktion. Alle monomolekularen Einzelsysteme sind Autosysteme. Bei den polymolekularen Einzelsystemen besteht jedoch die Möglichkeit, daß Instabile des Einzelsystems nach einem *systemfremden* Vorgang erzeugt werden. Solche Systeme wurden „Appendixsysteme“ benannt. Bei den Appendixsystemen sind die Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen im allgemeinen *Funktionen der Zeit* und nur in den *Grenzfällen* Funktionen der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen allein.

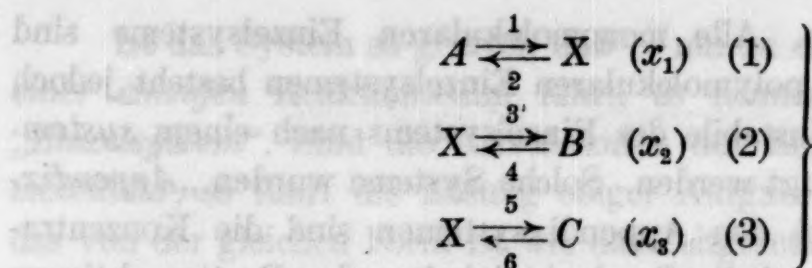
Läßt sich ein System in *zwei oder mehrere* Einzelsysteme auflösen, so liegt ein „Generalsystem“ vor. Führen die Einzelsysteme des letzteren zur *nämlichen* Bruttoreaktion, so verläuft letztere auf *zwei oder mehreren Reaktionsbahnen*. Das Generalsystem repräsentiert alsdann „Reaktionszyklen“. Letztere bildeten den Gegenstand einer besonderen Arbeit³. Die Reaktionszyklen sind eine überaus häufige Erscheinung, namentlich im Zusammenhang mit der *Katalyse*, und für sie ist das „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ (P. M. R.) von größter Bedeutung. Die vorhin erwähnten Appendixsysteme sind sehr wahrscheinlich verkümmerte Reaktionszyklen.

Wenn die Auflösung des Generalsystems zu Einzelsystemen mit *verschiedenen* Bruttoreaktionen führt und die Reaktionsbahnen der letzteren Reaktanten gemeinsam haben, so liegen *Zwischenstoffreaktionen* vor, die sich in ihrer *Geschwindigkeit gegenseitig beeinflussen*. Diese Erscheinung, die mit der Katalyse nahe verwandt ist, wird „chemische Induktion“ genannt. Die chemische Induktion ist der Gegenstand der vorliegenden, dritten und letzten Abhandlung. Sie soll nach Möglichkeit an *praktischen Beispielen* dargelegt werden.

§ 2. Die monomolekulare Reaktionsgabelung über ein Instabiles. Die *Gabelung* der Reaktionsbahn in einem Instabilen wurde in der zweiten Abhandlung (A. S. II, 281, 291) wiederholt erörtert. Die Fälle waren alle dadurch gekennzeichnet, daß die gegabelten Bahnen wieder *zusammenliefen*, so daß nur *eine* Bruttoreaktion resultierte. Auf analoge Gabelungen stößt man auch in den radioaktiven Umwandlungsreihen. Die hier zu behandelnden Fälle sind dadurch gekennzeichnet, daß die gegabelten Bahnen *nicht wieder zusammenlaufen*, so daß *zwei, bzw. mehrere Bruttoreaktionen* zustande kommen.

Der *einfachste Fall dieser Art* wird durch das monomolekulare System:

³ A. SKRABAL, Mh. Chem. 65 (1935) 275, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 143 (1935) 619. Diese Arbeit wird in der Folge mit A. S. II und der Seitenzahl in den Monatsheften zitiert.



beschrieben. Die laufenden Konzentrationen der vier Reaktionspartner werden durch die Gleichungen wiedergegeben:

$$A = a - x_1, \quad B = b + x_2, \quad C = c + x_3, \quad x = x_1 - x_2 - x_3 \quad (4)$$

wo x_1, x_2, x_3 die Umsatzvariablen der drei Urreaktionen und a, b, c Anfangskonzentrationen sind.

Die simultanen Differentialgleichungen dieses Systems lassen sich integrieren (A. S. I, 292). In dem Grenzfall $k_4 = k_6 = 0$ werden die Bruttoreaktionen $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow C$ irreversibel, und die drei Umsatzvariablen lassen sich auf zwei unabhängige Variable zurückführen, so daß die Integration zur quadratischen Gleichung führt:

$$\left. \begin{array}{l} \rho^2 - \alpha \rho + \beta = 0 \\ \alpha = k_1 + k_2 + k_3 + k_5 \\ \beta = k_1 (k_3 + k_5) \end{array} \right\} \quad (5)$$

Wenn $k_1 \ll k_2 + k_3 + k_5$, wird X instabil, und die quadratische Gleichung entartet zu den beiden linearen $\rho - \alpha = 0$ und $\alpha \rho - \beta = 0$ mit den Wurzeln:

$$\left. \begin{array}{l} \rho_1 = \alpha = k_2 + k_3 + k_5 \\ \rho_2 = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{k_1 (k_3 + k_5)}{k_2 + k_3 + k_5} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Im stationären Zustande (S. Z.) ist $e^{-\rho t} = 0$, und die Integration ergibt für die Konzentration der Reaktion, wenn $b = c = 0$:

$$\left. \begin{array}{l} A = a e^{-\rho_1 t} \\ B = \frac{a k_3}{k_2 + k_3 + k_5} (1 - e^{-\rho_1 t}) \\ C = \frac{a k_5}{k_2 + k_3 + k_5} (1 - e^{-\rho_1 t}) \\ x = \frac{a k_1}{k_2 + k_3 + k_5} e^{-\rho_1 t} \end{array} \right\} \quad (7)$$

Aus diesen Gleichungen fließen die konstanten Verhältnisse:

$$\frac{x}{A} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 + k_5} \quad \frac{B}{C} = \frac{k_3}{k_5} \quad (8)$$

Das erste ist nach der Bezeichnungsweise von R. WEGSCHEIDER ein *konstantes Gegenverhältnis*, das zweite ein „*konstantes Umwandlungsverhältnis*“ (K. U.). Letzteres wurde von Z. H. SKRAUP⁴ experimentell beobachtet und von R. WEGSCHEIDER⁵ reaktionskinetisch gedeutet.

Sobald einer von den Koeffizienten k_4 und k_6 endlich ist, sind die Umsatzvariablen der drei Urreaktionen voneinander unabhängig, und demgemäß führt die Integration zur *kubischen Gleichung*:

$$\left. \begin{aligned} \rho^3 - \alpha \rho^2 + \beta \rho - \gamma &= 0 \\ \alpha &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6 \\ \beta &= k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_1 k_6 + k_2 k_4 + k_2 k_6 + k_3 k_6 + k_4 k_5 + k_4 k_6 \\ \gamma &= k_1 k_3 k_6 + k_1 k_4 k_5 + k_1 k_4 k_6 + k_2 k_4 k_6 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Wenn man die Rechnung allgemein durchführen und die *Rechenresultate diskutieren* soll, so wächst schon bei Gleichungen dritten Grades die Rechenarbeit in das Uferlose. So folgt für die Diskriminante D der Gleichung (9):

$$D = \frac{1}{108} [4 \alpha^3 \gamma + 4 \beta^3 + 27 \gamma^2 - \alpha \beta (\alpha \beta + 18 \gamma)]$$

ein Polynom, das aus Tausenden von Gliedern besteht. Ich habe daher die anfangs beabsichtigte Prüfung der Diskriminante auf ihr *Vorzeichen* aufgegeben. Die mit typischen *Zahlenbeispielen* durchgeführten *Stichproben* haben es jedoch wahrscheinlich gemacht, daß die Diskriminante *immer negativ* ist, die Wurzeln der Gleichung (9) also immer reell sind und der Reaktionsablauf daher immer *aperiodisch* erfolgt⁶.

Wenn X *instabil* sein soll, so muß $k_1 + k_4 + k_6 \ll k_2 + k_3 + k_5$ sein. Die Koeffizienten der *kubischen* Gleichung (9) entarten dann zu:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= k_2 + k_3 + k_5 \\ \beta &= k_1(k_3 + k_5) + k_4(k_2 + k_5) + k_6(k_2 + k_3) \\ \gamma &= k_1 k_3 k_6 + k_1 k_4 k_5 + k_2 k_4 k_6 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

und die Gleichung selbst zu einer *linearen* und *quadratischen*:

$$\left. \begin{aligned} \rho - \alpha &= 0 \\ \alpha \rho^2 - \beta \rho + \gamma &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Die lineare Gleichung liefert die große Wurzel ρ_1 , die quadratische die beiden *kleinen* ρ_2 und ρ_3 . Wenn die Zwischenstoffreaktion stationär

⁴ Z. H. SKRAUP, Mh. Chem. 20 (1899) 585.

⁵ R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. 34 (1900) 290 und Mh. Chem. 21 (1900) 361.

⁶ Für *Direktreaktionen beliebiger Ordnung* wurde der *aperiodische* Ablauf allgemein bewiesen von F. JÜTTNER, Z. physik. Chem. 77 (1911) 735.

geworden ist, ist $e^{-\epsilon t} = 0$, und das Integral können wir durch Differentiation nach der Zeit und Eliminierung von $e^{-\epsilon t}$ und $e^{-\epsilon' t}$ auf die Form bringen:

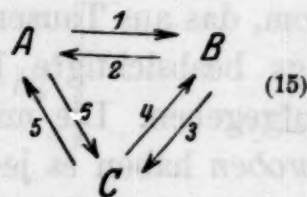
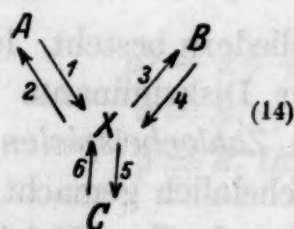
$$\left. \begin{aligned} \alpha A' &= -\Delta_1 - \Delta_2 \\ \alpha B' &= +\Delta_1 - \Delta_3 \\ \alpha C' &= +\Delta_2 + \Delta_3 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wo α dem Wert nach (10) hat und die Δ bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_3 A - k_2 k_4 B \\ \Delta_2 &= k_1 k_5 A - k_2 k_6 C \\ \Delta_3 &= k_4 k_5 B - k_3 k_6 C \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Von den Gleichungen (12) sind nur *zwei* unabhängig, die dritte folgt aus $A' + B' + C' = 0$ oder aus dem Satz von der Erhaltung der Masse.

Somit verhält sich unser System (14) wie die *zyklische Direktreaktion* (15):



Bezeichnen wir die Koeffizienten des Reaktionszyklus (15) (A. S. II, 276) mit κ , so folgt für diese und die Koeffizienten k des Zwischenstoffsystems die Relation:

$$\left. \begin{aligned} \alpha \kappa_1 &= k_1 k_3 & \alpha \kappa_2 &= k_2 k_4 & \alpha \kappa_3 &= k_4 k_5 \\ \alpha \kappa_4 &= k_3 k_6 & \alpha \kappa_5 &= k_2 k_6 & \alpha \kappa_6 &= k_1 k_5 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Aus den Gleichungen (16) folgt die weitere Beziehung:

$$\kappa_1 \kappa_3 \kappa_5 = \kappa_2 \kappa_4 \kappa_6 \quad (17)$$

oder die Gültigkeit des „*Prinzips der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.) für den Reaktionszyklus (15).

Hieraus geht wieder die *Mehrdeutigkeit* der Zeitgesetze im allgemeinen und der monomolekularen im besonderen hervor.

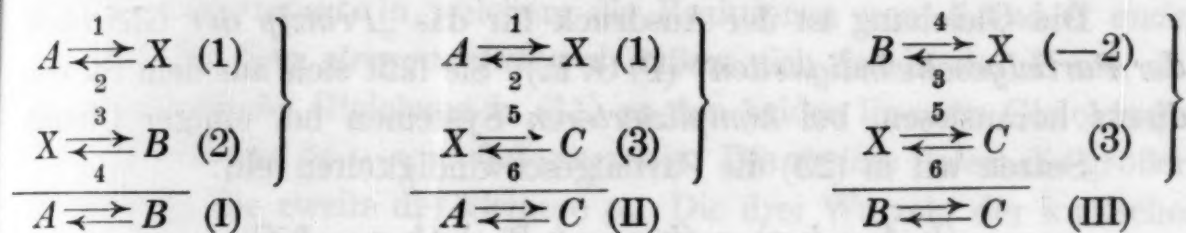
Eine weitere Bemerkung knüpft sich in Ansehung dieses Rechenresultates an das *Problem der experimentellen Begründung des P. M. R.*, das, wie schon bemerkt (A. S. II, 283), aus der Thermodynamik *nicht* hervorgeht. Sollten künftige Messungen an der Umwandlung dreier Tautomerer die Beziehung (17) ergeben, so wäre

damit das P. M. R. *nur dann* experimentell *bewiesen*, wenn gleichzeitig auch bewiesen wird, daß diese Umwandlung *direkt* und *nicht indirekt* über ein instabiles Tautomeres X nach dem Schema (14) oder einem ähnlichen Schema erfolgt.

(12) Die Gleichungen (12) sind das Ergebnis der *Integration* der simultanen Differentialgleichungen unseres aus den Urreaktionen (1) bis (3) bestehenden *Generalsystems* mit X als instabilem Zwischenstoff. Dieses *allgemeine* Ergebnis beinhaltet natürlich auch die *Sonderfälle*, so den eingangs behandelten Unterfall $k_4 = k_6 = 0$.

(13) Die in dieser Abhandlungsfolge dargelegte und darzulegende *Methode der Berechnung von Zwischenstoffreaktionen* führt auf *kurzem Wege* und *zwingend* zu demselben Ergebnis wie die strenge Integration der simultanen Differentialgleichungen.

Um das zu zeigen, *zerlegen* wir unser *Generalsystem* in die *drei* möglichen *Einzelsysteme* mit *drei* verschiedenen Bruttoreaktionen:



Die drei Einzelsysteme mit ihren drei Bruttoreaktionen (I), (II), (III) und ihrem Aufbau aus den drei Urreaktionen deuten wir *symbolisch* folgendermaßen an:

$$\left. \begin{array}{l} (I) = (1) + (2) \\ (II) = (1) + (3) \\ (III) = (3) - (2) \end{array} \right\} \quad (18)$$

Es ist sofort ersichtlich, daß von den drei Einzelsystemen mit ihren Bruttoreaktionen *nur zwei unabhängig sind*, denn aus (18) folgt die *Relation*:

$$(II) = (I) + (III) \quad (19)$$

Zwischen den Konzentrationen der Stablen und den Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen bestehen, je nachdem *welche* wir von den drei Bruttoreaktionen als die beiden unabhängigen wählen, die folgenden stöchiometrischen Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{lll} (I) \xi_1 \text{ und } (II) \xi_2 & (I) \zeta_1 \text{ und } (III) \zeta_2 & (II) \chi_1 \text{ und } (III) \chi_2 \\ A = a - \xi_1 - \xi_2 & A = a - \zeta_1 & A = a - \chi_1 \\ B = b + \xi_1 & B = b + \zeta_1 - \zeta_2 & B = b - \chi_2 \\ C = c + \xi_2 & C = c + \zeta_2 & C = c + \chi_1 + \chi_2 \end{array} \right\} \quad (20)$$

Die Umsatzvariablen, die in (20) ihren Bruttoreaktionen beigelegt sind, können je nach dem Sinne, in welchem die Bruttoreaktionen verlaufen, sowohl positive als auch negative Werte haben.

Stellen wir den Beziehungen (20) die Gleichungen (4) gegenüber, so ergeben sich zwischen den Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen und den der Urreaktionen die stöchiometrischen Relationen:

$$\left. \begin{array}{lll} \xi_1 = x_2 & \zeta_1 = x_1 & \chi_1 = x_1 \\ \xi_2 = x_3 & \zeta_2 = x_3 & \chi_2 = -x_2 \\ \xi_1 + \xi_2 = x_1 & \zeta_1 - \zeta_2 = x_2 & \chi_1 + \chi_2 = x_3 \end{array} \right\} \quad (21)$$

Aus allen drei Systemen von zwei unabhängigen Einzelsystemen folgt übereinstimmend:

$$x_1 = x_2 + x_3 \quad (22)$$

oder nach der Zeit differenziert:

$$x_1' = x_2' + x_3' \quad (23)$$

Die Gleichung ist der Ausdruck für das „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ (P. G. P.). Sie läßt sich aus dem System direkt herauslesen, bei komplizierteren Systemen bei einiger Übung.

Setzen wir in (23) die Partialgeschwindigkeiten ein:

$$(k_1 A - k_2 x) = (k_3 x - k_4 B) + (k_5 x - k_6 C)$$

so folgt für die Konzentration des Instabilen im S. Z.:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha x = k_1 A + k_4 B + k_6 C \\ \alpha = k_2 + k_3 + k_5 \end{array} \right\} \quad (24)$$

Weil die Einzelsysteme unseres Generalsystems alle Autosysteme sind, folgt dasselbe x auch nach der „üblichen Rechenweise“ aus $x' = 0$. Aus den differenzierten Gleichungen in (21) und dem x nach (24) berechnet sich für die Geschwindigkeiten der drei Gruppen von Bruttoreaktionen:

$$\left. \begin{array}{lll} \alpha \xi_1' = \Delta_1 - \Delta_3 & \alpha \zeta_1' = \Delta_1 + \Delta_2 & \alpha \chi_1' = \Delta_1 + \Delta_2 \\ \alpha \xi_2' = \Delta_2 + \Delta_3 & \alpha \zeta_2' = \Delta_2 + \Delta_3 & \alpha \chi_2' = -\Delta_1 + \Delta_3 \end{array} \right\} \quad (25)$$

wo die Δ die Bedeutung in (13) haben und A, B, C die Funktionen der betreffenden Umsatzvariablen in (20) sind.

Differenzieren wir die Gleichungen in (20) nach der Zeit, so erhalten wir unter Benutzung von (25) für die zeitliche Veränderlichkeit der Stablen:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha A' = -\Delta_1 - \Delta_2 \\ \alpha B' = +\Delta_1 - \Delta_3 \\ \alpha C' = +\Delta_2 + \Delta_3 \end{array} \right\} \quad (26)$$

in Übereinstimmung mit (12).

In dieser ihrer *allgemeinen Form* besagen die Gleichungen (26), daß *zwei* der Bruttoreaktionen, z. B. $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$, wie *reversible* Nebenwirkungen *direkter* Art verlaufen.

Nähern sich *zwei* der Koeffizienten der zu X führenden Urreaktionen, z. B. k_4 und k_6 , *gleichmäßig* der Null, so verhält sich das Generalsystem wie die beiden *irreversiblen* Nebenreaktionen $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow C$ mit *konstantem Umwandungsverhältnis*. Die Gleichungen (26) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} -\alpha A' &= k_1 k_3 A + k_1 k_5 A \\ \alpha B' &= k_1 k_3 A \\ \alpha C' &= k_1 k_5 A \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

in Übereinstimmung mit (7).

Nähert sich von den beiden Koeffizienten k_4 und k_6 der *eine*, z. B. das k_6 , *rascher* der Null als der andere, so ist das C das *definitive, stabile Endprodukt*, in welchem die Reaktionen von A und B *enden müssen*. In dem *strengen Integral* äußert sich das in der Weise, daß die *quadratische* Gleichung in (11) zu den beiden linearen Gleichungen $\alpha\rho - \beta = 0$ und $\beta\rho - \gamma = 0$ degeneriert. Die erstere liefert die größere Wurzel ρ_2 , die zweite die kleinere ρ_3 . Die drei Wurzeln der kubischen Gleichung (9) stehen somit in der Beziehung: $\rho_1 \gg \rho_2 \gg \rho_3$. Alsdann sind *zwei Fälle* möglich.

Wenn $k_5 \gg k_3$, so verläuft die Bildung des *definitiven* Endproduktes nach der Bruttoreaktion $A \rightarrow C$ und mit der Geschwindigkeit:

$$-A' = C' = \frac{k_1 k_5 A}{k_2 + k_5} \quad (28)$$

Die während dieser raschen „*Vorreaktion*“ sich bildenden *Spuren* von B gehen in einer sehr langsamen „*Nachreaktion*“ gleichfalls in C über, ohne dessen Menge merklich zu vermehren. Die Bildung des definitiven, stabilen Endproduktes erfolgt praktisch in *einem einzigen Reaktionsakte*.

Wenn hingegen $k_3 \gg k_5$, so verläuft in einer *raschen Vorreaktion* $A \rightarrow B$ die Bildung des weniger stabilen, *provisorischen* Endproduktes B nach:

$$-A' = B' = \frac{k_1 k_3 A}{k_2 + k_3} \quad (29)$$

Diese rasche Vorreaktion führt zu einem vorläufigen *Gleichgewichte*:

$$k_1 k_3 A = k_2 k_4 B$$

das, weil $k_1k_3 \gg k_2k_4$, ganz zugunsten des B gelegen ist, und nach einer Periode absoluten Reaktionszustandes folgt die *langsame Nachreaktion* $B \rightarrow C$, die zu dem stabilen, *definitiven* Endprodukte C führt, das sich also in *zwei* Reaktionsakten bildet.

Für diese langsame Nachreaktion gilt, indem wir wieder die Gegenwirkungen vernachlässigen, nach der dritten Gleichung in (26):

$$C' = \frac{k_5(k_1A + k_4B)}{k_2 + k_3}$$

War a die Anfangskonzentration von A ($b = c = 0$) und ist ξ die Konzentration von C während der Nachreaktion, so ist $A + B = a - \xi$, und hieraus folgt unter Heranziehung des *laufenden* Gleichgewichtes $k_1k_3A = k_2k_4B$ für die Geschwindigkeit der *Nachreaktion*:

$$\xi' = \frac{k_1k_4k_5}{k_1k_3 + k_2k_4} (a - \xi)$$

oder, weil k_2k_4 gegenüber k_1k_3 verschwindend klein ist:

$$\xi' = \frac{k_4k_5}{k_3} (a - \xi) \quad (30)$$

Wählen wir das *Zahlenbeispiel* $k_1 = 10^{-2}$, $k_2 = k_3 = 10^8$, $k_4 = 10^{-40}$, $k_5 = 10^2$ und $k_6 = 0$, so ist der Geschwindigkeitskoeffizient der *Vorreaktion* 0.005 und der der *Nachreaktion* 10^{-46} . Die folgende Tabelle gibt den Reaktionsverlauf für $a = 1$ wieder:

t	0	1	10	10^2	10^3	10^5 . . .
A	1	0.995	0.951	0.606	0.0067	10^{-38} . . .
B	0	0.005	0.049	0.394	0.9933	1 . . .
$10^6 C$	0	0.005	0.049	0.394	0.9933	1 . . .

t	10^{44}	10^{45}	10^{46}	10^{47}	∞
$10^{38} A$	0.990	0.905	0.368	0.00005	0
B	0.990	0.905	0.368	0.00005	0
C	0.010	0.095	0.632	0.99995	1

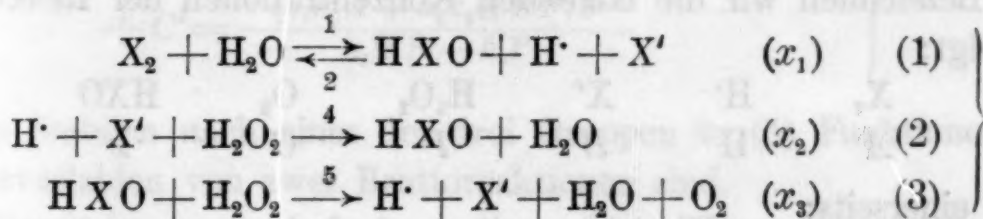
Während der *Vorreaktion* $A \rightarrow B$ besteht konstantes *Umwandungsverhältnis* $B : C = k_3 : k_5 = 10^6$, während der *Nachreaktion* $B \rightarrow C$ *laufendes Gleichgewicht* $A : B = k_2k_4 : k_1k_3 = 10^{-38}$. In dem ungeheuren Zeitintervall $t = 10^5$ bis $t = 10^{43}$ ist *Reaktionsstillstand*. Ist die Vorreaktion meßbar, so ist die Nachreaktion unmeßbar langsam. Ist die Nachreaktion meßbar, so ist die Vorreaktion unmeßbar rasch.

Diese Sachlage gibt zur folgenden Überlegung Veranlassung. Wir denken uns zunächst unser Generalsystem so geartet, daß die Reaktion von dem Ausgangsstoff in *einem* Akte nach $A \rightarrow C$ zu dem *definitiven* Endprodukt C führt. Wir wollen dann annehmen, daß die drei Urreaktionen *katalytisch beschleunigt* werden mögen. Wenn die

Zwischenprodukte dieser Katalysen gegenüber X *instabil höheren Grades* (A. S. I, 313) sind, behalten die Gleichungen (26) ihre Gültigkeit, nur die Geschwindigkeiten der drei Teilreaktionen sind andere geworden. Die Beschleunigung der Teilreaktionen kann dann auch zu einer Beschleunigung der Bruttoreaktion $A \rightarrow C$ führen. Sie kann aber auch das System in die Reaktionsbahn $A \rightarrow B$ ablenken, so daß der *beschleunigten* Vorreaktion $V \rightarrow B$ die *langsame* Nachreaktion $B \rightarrow C$ folgt, und derart das *definitive* Endprodukt C nach der *langsamen* Einaktreaktion *früher* erreicht wird als nach der *beschleunigten* Zweiaktreaktion.

Diesen *Zusammenhang* zwischen *Reaktionsstufenfolge* und *Geschwindigkeit* habe ich vor vielen Jahren als eine lediglich aus der *Erfahrung* geschöpfte *Regel* aufgezeigt und als „*Regulierungsgesetz*“ bezeichnet⁷: „*Langsame* Reaktionen führen sehr häufig zu den stabilen, *definitiven* Endprodukten. *Rasche* Reaktionen bilden in der Regel weniger stabile, *provisprische* Reaktionsprodukte, und aus letzteren verläuft die Bildung der stabilen Produkte *gehemmt*. Die Hemmung ist in der Regel eine derart erhebliche, daß die *stabilen* Endprodukte nach der *langsamen* Reaktion *früher* erreicht werden als nach der *raschen*.“ Die Theorie der Zwischenstoffreaktionen liefert für diesen Erfahrungssatz die *theoretische Begründung*.

§ 3. **Der Grenzzustand.** Ein dem in § 2 behandelten General-system *Analoges* höherer Ordnung ist das der *Urreaktionen*:

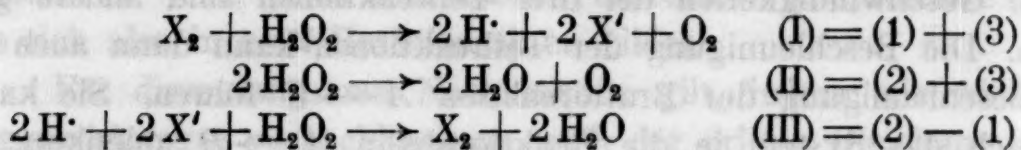


wo X ein Halogen (Chlor, Brom oder Jod) ist. Über dieses System, das in den letzten Jahren einerseits von E. ABEL, andererseits von W. C. BRAY, R. S. LIVINGSTON und H. A. LIEBHAFSKY experimentell und theoretisch untersucht worden ist, liegt eine umfangreiche Literatur⁸ vor.

⁷ Literatur bei A. SKRABAL, Mh. Chem. 51 (1929) 93, bes. 148, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Iib) 137 (1928) 1045, bes. 1100.

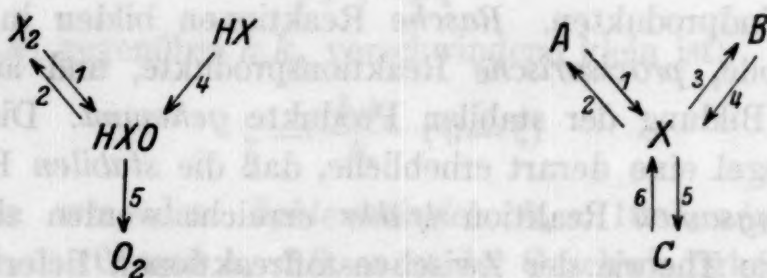
⁸ E. ABEL, Z. physik. Chem. 136 (1928) 161; W. C. BRAY, Chem. Rev. 10 (1932) 161; H. A. LIEBHAFSKY, Z. physik. Chem. (A) 155 (1931) 289; J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1792; Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934) 25 und J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2369; W. C. BRAY und M. H. GORIN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2124. In diesen Arbeiten finden sich die Hinweise auf die übrige Literatur.

Das Generalsystem läßt sich wieder in *drei* Einzelsysteme mit *drei* verschiedenen Bruttoreaktionen auflösen:



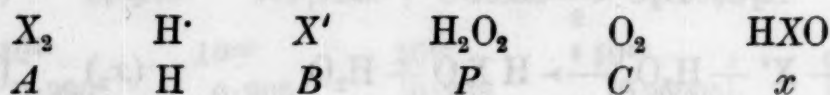
wobei wir voraussetzen, daß H_2O_2 im *Überschuß* vorhanden ist, denn nur dann ist HXO unter allen Verhältnissen der Azidität *instabil*. Weil die Urreaktionen (2) und (3) *irreversibel* sind, sind es auch die Bruttoreaktionen. Von letzteren sind *nur zwei unabhängig*, denn es besteht die Beziehung $(I) + (III) = (II)$.

Die *Analogie* zwischen unserem System und dem in § 2 behandelten geht aus den *Reaktionsbildern* hervor:



so daß der *Unterschied* darin besteht, daß die Reaktionen $HX \longrightarrow HXO$ und $HXO \longrightarrow O_2$ im Gegensatz zu $B \rightleftharpoons X$ und $X \rightleftharpoons C$ *irreversibel* und *polymolekular* sind.

Bezeichnen wir die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt:



so ist einerseits:

$$A = a - x_1 \quad B = b + x_1 - x_2 + x_3 \quad P = p - x_2 - x_3 \quad C = x_3 \quad (4)$$

andererseits:

$$\left. \begin{array}{lll} (I) \xi_1 \text{ und } (II) \xi_2 & (I) \zeta_1 \text{ und } (III) \zeta_2 & (II) \chi_1 \text{ und } (III) \chi_2 \\ A = a - \xi_1 & A = a - \zeta_1 + \zeta_2 & A = a + \chi_2 \\ B = b + 2\xi_1 & B = b + 2\zeta_1 - 2\zeta_2 & B = b - 2\chi_2 \\ P = p - \xi_1 - 2\xi_2 & P = p - \zeta_1 - \zeta_2 & P = p - 2\chi_1 - \chi_2 \\ C = \xi_1 + \xi_2 & C = \zeta_1 & C = \chi_1 \end{array} \right\} \quad (5)$$

Aus der Gegenüberstellung von (4) und (5) ergeben sich für die Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen und der Urreaktionen die Zusammenhänge:

$$\left. \begin{array}{lll} \text{(I) und (II)} & \xi_1 = x_1 & \xi_2 = x_2 & \xi_1 + \xi_2 = x_3 \\ \text{(I) und (III)} & \zeta_1 = x_3 & \zeta_2 = x_2 & \zeta_1 - \zeta_2 = x_1 \\ \text{(II) und (III)} & \chi_1 = x_3 & \chi_2 = -x_1 & \chi_1 + \chi_2 = x_2 \end{array} \right\} \quad (6)$$

Alle drei Gruppen führen zur Relation $x_1 + x_2 = x_3$ und damit zu

$$x_1' + x_2' = x_3' \quad (7)$$

als Ausdruck für das P. G. P. Somit ist im S. Z. die Konzentration des Instabilen:

$$x = \frac{k_1 A + k_4 H B P}{k_2 H B + k_5 P} \quad (8)$$

Aus (5), (6) und (8) folgt für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen:

$$\left. \begin{array}{ll} \xi_1' = -\chi_2' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B + k_5 P} \\ \xi_2' = \zeta_2' = k_4 H B P \\ \xi_1' = \chi_1' = \frac{(k_1 k_5 A + k_4 k_5 H B P) P}{k_2 H B + k_5 P} \end{array} \right\} \quad (9)$$

und für die zeitliche Veränderlichkeit der Stablen:

$$\left. \begin{array}{l} -A' = \frac{1}{2}B' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B + k_5 P} \\ -P' = \frac{(k_1 k_5 A + k_2 k_4 H^2 B^2 + 2 k_4 k_5 H P B) P}{k_2 H B + k_5 P} \\ +C' = \frac{(k_1 k_5 A + k_4 k_5 H B P) P}{k_2 H B + k_5 P} \end{array} \right\} \quad (10)$$

wo die Stablen* nach einer der drei Gruppen in (5) Funktionen der Umsatzvariablen von zwei Bruttoreaktionen sind.

Damit ist unsere Aufgabe *restlos gelöst*. Wenn wir jedoch einen *Einblick in das Reaktionsspiel* gewinnen wollen, ist es wieder erforderlich, die Rechenergebnisse (9) und (10) zu *diskutieren*.

Da ist zunächst zu bemerken, daß von den drei Urreaktionen die reversible (1) im *laufenden Gleichgewichte* sein kann. Bei der bekannten großen Geschwindigkeit dieser Reaktion wird dies im Experimente wahrscheinlich häufig der Fall sein.

Alsdann ist $k_1 A = k_2 H B x$ und daher:

$$x = \frac{k_1 A}{k_2 H B} \quad (11)$$

welche Gleichung aus (8) für $k_1 A \gg k_4 H B P$ und $k_2 H B \gg k_5 P$ hervorgeht.

Für die Geschwindigkeiten des Bruttosystems (I) und (III) folgt somit nach (6):

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1' = x_3' = k_5 P x = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} \\ \zeta_2' = x_2' = k_4 H B P \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und hieraus für die zeitliche Veränderlichkeit der Stabilen:

$$\left. \begin{aligned} -A' = \frac{1}{2} B' = \zeta_1' - \zeta_2' &= \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B} \\ -P' = \zeta_1' + \zeta_2' &= \frac{(k_1 k_5 A + k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B} \\ +C' = \zeta_1' &= \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Aus der Beziehung (11) könnte man auf

$$\xi_1' = -\chi_2' = x_1' = k_1 A - k_2 H B x = 0$$

schließen. Ein solcher Schluß wäre vollkommen *verfehlt*. Im allgemeinen wird man die Geschwindigkeit einer Bruttoreaktion *nicht* aus der Partialgeschwindigkeit berechnen, deren Reaktion sich im *laufenden Gleichgewicht* befindet, sondern aus *den* Partialgeschwindigkeiten, deren Reaktionen vom Gleichgewichte *entfernt* sind. Wenn aber ξ_1' nach $\xi_1' = x_1'$ berechnet wird, so muß man berücksichtigen, daß im laufenden Gleichgewichte x_1' *nicht Null*, sondern eine *kleine Differenz* ist. Um den Wert von x_1' nach $x_1' = k_1 A - k_2 H B x$ zu ermitteln, muß man für x einen *genaueren Wert* als den Wert (11) verwenden. Wir erhalten diesen *genaueren Wert*, wenn wir unter Berücksichtigung von $k_5 P \ll k_2 H B$ die allgemeingültige Gleichung (8) wie folgt *umformen*:

$$x = \frac{k_1 A + k_4 H B P}{k_2 H B \left(1 + \frac{k_5 P}{k_2 H B}\right)} = \frac{k_1 A + k_4 H B P}{k_2 H B} \left(1 - \frac{k_5 P}{k_2 H B}\right)$$

$(k_2 H B)^2 x = k_1 k_2 A H B + k_2 k_4 H^2 B^2 P - k_1 k_5 A P - k_4 k_5 H B P^2$
oder — indem wir das letzte Glied als klein höherer Ordnung vernachlässigen —:

$$(k_2 H B)^2 x = k_1 k_2 A H B + k_2 k_4 H^2 B^2 P - k_1 k_5 A P$$

Gehen wir mit diesem *genaueren* x in die Gleichung $x_1' = k_1 A - k_2 H B x$, so erhalten wir:

$$x_1' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B}$$

in Übereinstimmung mit den $x_1' = \zeta_1' - \zeta_2'$, das sich aus ζ_1' und ζ_2' nach (12) berechnet.

Nur dann ist in aller Strenge $x_1' = 0$, wenn $k_1 = k_2 = 0$. Aus (7) und (8) ergibt sich für diesen Fall:

$$(12) \quad x = \frac{k_4 H B}{k_5} \quad (14)$$

Die Reaktion (II) ist alsdann *alleinige* Bruttoreaktion und unser System ein *Einzelsystem*. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (II) ist:

$$\xi_2' = \chi_1' = k_4 H B P \quad (15)$$

und für die zeitliche Veränderung der Stablen gilt:

$$(13) \quad \left. \begin{aligned} -A' &= \frac{1}{2} B' = 0 \\ -P' &= 2 k_4 H B P \\ +C' &= k_4 H B P \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

welche Gleichungen aus den allgemeinen (8), (9), (10) für $k_1 = k_2 = 0$ hervorgehen.

Von besonderem Interesse ist jedoch der Umstand, daß nach den allgemeinen Gleichungen (9) und (10) $-A' = 0$ und (II) *alleinige Bruttoreaktion* ist, wenn im *Zuge des Reaktionsspiels*:

$$k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2 = 0 \quad (17)$$

wird, so daß von *da ab* gilt:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_5} = R = \text{konst.} \quad (18)$$

Um zu ersehen, was diese Gleichung aussagt, zerlegen wir die Partialgeschwindigkeit x_1' der Urreaktion (1) nach:

$$x_1' = z_1' - z_2' \quad z_1' = k_1 A \quad z_2' = k_2 H B x \quad (19)$$

in ihre beiden Anteile z_1' und z_2' , so daß nach (7) das P.G.P. die Form annimmt:

$$z_1' + x_2' = z_2' + x_3' \quad (20)$$

Andererseits können wir für (18) *identisch* schreiben:

$$\frac{k_1 A}{k_2 H B x} = \frac{k_4 H B P}{k_5 P x}$$

oder unter Benutzung der Symbole von (20):

$$\frac{z_1'}{z_2'} = \frac{x_2'}{x_3'} \quad (21)$$

Ganz zu *Beginn* der Simultanreaktionen des Generalsystems und noch in der *Vorperiode* der Bruttoreaktionen stellt sich *notwendig* der

„stationäre Zustand“ (S. Z.) ein, der in dem P. G. P. (20) seinen mathematischen Ausdruck findet. *Später*, mitunter erst in der *Hauptperiode* der Bruttoreaktionen oder noch später, stellt sich der Zustand ein, der durch die Gleichungen (18) und (21) mathematisch beschrieben ist. Wir wollen *diesen* Zustand, der, einmal erreicht, *erhalten* bleibt, also *auch stationär* ist, als den „Grenzzustand“ (G. Z.) bezeichnen, weil er die *Grenzbeziehung* vorstellt, welche von dem nach (20) stationär gewordenen System mit der Zeit erreicht werden kann. Im S. Z. gilt die Beziehung (20), im G. Z. gelten die Beziehungen (20) und (21). Unsere Bruttoreaktionen sind *irreversibel* oder wurden als *irreversibel* in Rechnung gesetzt. Der S. Z. geht während der Stationaritätsperiode in den G. Z. über. In analoger Weise geht bei *reversiblen* Systemen der S. Z. im Verlaufe der Stationaritätsperiode in das *thermodynamische Gleichgewicht* über.

Bei W. C. BRAY und Mitarbeitern wird der durch die Beziehung (18) geregelte Zustand als „*steady state*“ bezeichnet, was man mit „stationärer Zustand“ übersetzen kann. Nachdem sich aber in der deutschen Literatur letztere Bezeichnungsweise für den in dieser Abhandlungsfolge mit S. Z. gekennzeichneten Zustand *allgemein eingebürgert* hat, soll der „*steady state*“ von BRAY *Grenzzustand* benannt werden.

Aus (20) und (21) folgen für x im G. Z. die *beiden* Gleichungen:

$$x = \frac{k_1 A}{k_2 H B} = \frac{k_4 H B}{k_5} = \text{konst.} \quad (22)$$

Diese beiden Beziehungen erinnern an die *Grenzfälle* (11) und (14) der *allgemeinen* Gleichung (7) des S. Z. Doch ist der Unterschied ein wesentlicher: Während dort (11) oder (14) gilt, gelten hier *beide* Beziehungen, während in (11) x , A , H , B *laufend* oder variabel sind, sind hier diese Konzentrationen *konstant*. Die laufenden Gleichgewichte und der S. Z. führen somit bei *reversiblen* Vorgängen zu den stehenden, thermodynamischen *Gleichgewichten*, bei *irreversiblen* Vorgängen *können* sie zu *Grenzzuständen* führen.

Aus (22) folgt für (21) die *nähere Bestimmung*:

$$\frac{z_1'}{z_2'} = \frac{x_2'}{x_3'} = 1 \quad (23)$$

und aus (20) wird eine *Identität*:

$$z_1' + x_2' \equiv z_2' + x_3' \quad (24)$$

Gehen wir zur bildlichen Darstellung unseres Generalsystems zurück, so ist im G. Z. $X_2 \rightleftharpoons HXO$ ein *stehendes Gleichgewicht*, und

das nach $HX \rightarrow HXO$ sich bildende Instabile wird im *gleichen* Tempo nach $HXO \rightarrow O_2$ abreagieren. Die Reaktion $X_2 \rightleftharpoons HXO$ hat daher keine Gelegenheit, in das Reaktionsspiel einzugreifen.

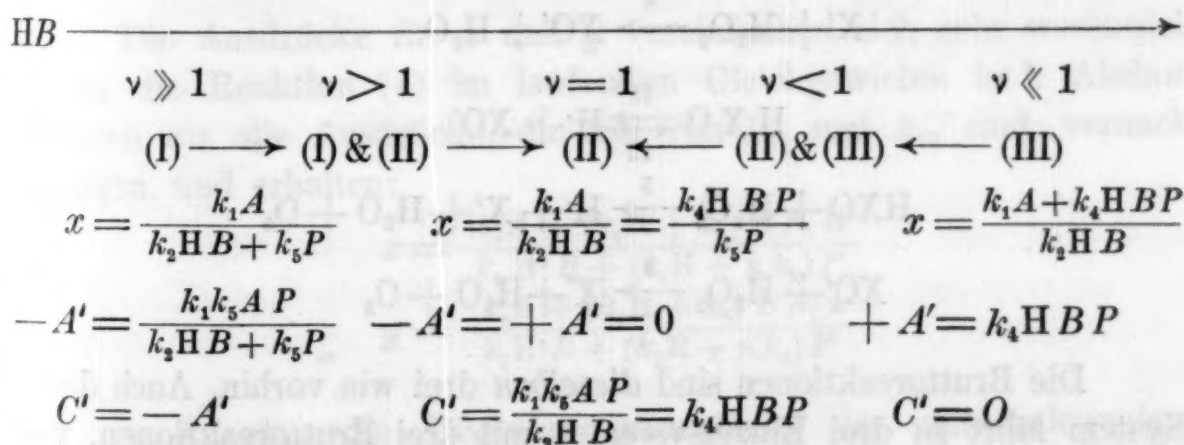
Wie die Konzentration des Instabilen, werden im G. Z. auch die Geschwindigkeiten durch *zwei* Ausdrücke wiedergegeben. Die Geschwindigkeit der *alleinigen* Bruttoreaktion (II) ist:

$$\xi_2' = \chi_1' = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} = k_4 H B P \quad (25)$$

und die zeitliche Veränderlichkeit der *Stabilen*:

$$\begin{aligned} -A' &= \frac{1}{2} B' = 0 \\ C' &= -\frac{1}{2} P' = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} = k_4 H B P \end{aligned} \quad (26)$$

Der Zeitpunkt, *wann* der G. Z. erreicht wird, und auf welchem *Wege* das geschieht, hängt im wesentlichen von dem *Anfangswert* des Produktes HB ab. Rascher als Worte das zu schildern vermögen, tut dies das folgende *Schema*, in welchem der lange Pfeil die Richtung zunehmender Werte von HB andeutet, das ν das Verhältnis $\nu = k_1 k_5 A : k_2 k_4 H^2 B^2$ zu *Anfang* der Reaktion wiedergibt, und die kurzen Pfeile die Richtungen anzeigen, in welchen die einzelnen Systeme von Bruttoreaktionen im Verlaufe der Reaktion *ineinander übergehen*.

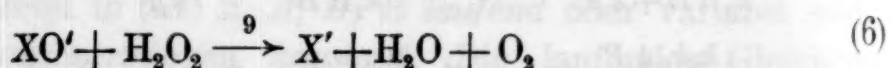
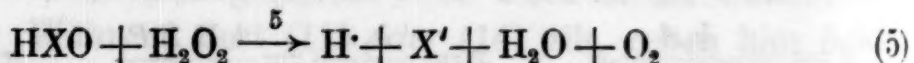
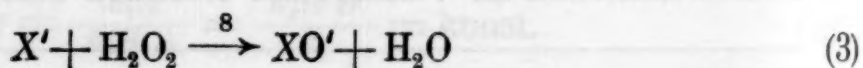
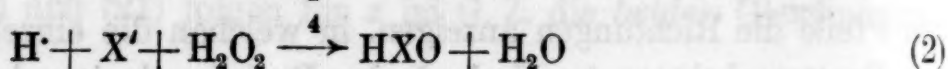
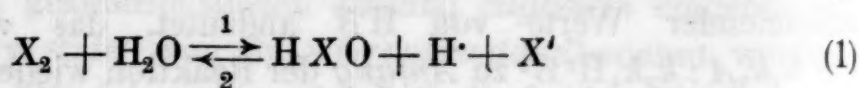


Sowie *zwei* Bruttoreaktionen verlaufen, gelten für x und die Geschwindigkeiten die Gleichungen (8) und (10), wenn nur *eine* verläuft, ihre in dem Schema angegebenen *Entartungen*. Nach entsprechend langer Zeit gehen *alle* Bruttosysteme im Sinne der kurzen Pfeile in das System (II) über. In diesem System, der „reinen Katalyse“ (E. ABEL), *endet* also das *Reaktionsspiel*. Dieses Ende wird von den Systemen (I) & (II) sowie (II) & (III) alsbald erreicht, von den Systemen (I) und (III) dagegen erst ganz gegen Schluß der Reaktion. Daher sind die Reaktionen dieser Systeme „glatte Reaktionen“ und

als solche in der *quantitativen* Analyse verwertbar. In der Tat läßt sich bei kleinem H oder in *alkalischer Lösung* das Halogen und das Hydroperoxyd nach (I), in *stark saurer Lösung* das Halogenion und das Hydroperoxyd nach (III) *quantitativ* bestimmen.

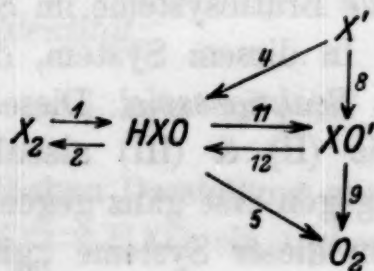
Im Zusammenhang mit der Kinetik unseres Generalsystems wurde auch die Frage nach der Möglichkeit der Messung der Konstante k_1 der *Halogenhydrolyse* erörtert. Aus dem obigen Schema geht hervor, daß diese Möglichkeit in den Systemen (I) & (II) und (I) dann gegeben ist, wenn im Nenner des Bruches für x und A' das Glied k_5P gegenüber k_2HB *nicht* verschwindend klein ist. Die Messungen von W. C. BRAY und R. S. LIVINGSTON an der *Bromreaktion* haben ergeben, daß diese Möglichkeit *nicht* besteht, indem die Reaktion $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons H\cdot + Br' + HBrO$ im *laufenden* Gleichgewichte ist.

Was die *Jodreaktion* anlangt, so erweist sich unser Generalsystem als unzulänglich, indem es nicht alle im Experimente festzustellenden Zeitgesetze widerspiegelt. Im Anschluß an E. ABEL nehmen wir folgendes *Generalsystem* an:



Die Bruttoreaktionen sind *dieselben* drei wie vorhin. Auch dieses System führt zu drei Einzelsystemen mit drei Bruttoreaktionen, von welchen wieder *nur zwei* unabhängig sind. Als letztere wählen wir (I) ξ_1 und (III) ξ_2 .

Die bildliche Darstellung des Generalsystems ist die folgende:



Die Instabilen sind HXO (Konzentration x) und XO' (Konzentration y). Die Stablen seien wie vorhin bezeichnet. Dann folgt für die Konzentrationen der letzteren, wenn die Umsatzvariablen der Urreaktionen mit x_1 bis x_6 bezeichnet werden:

$$A = a - x_1$$

$$B = b + x_1 - x_2 - x_3 + x_5 + x_6$$

$$H = h + x_1 - x_2 + x_4 + x_5$$

$$P = p - x_2 - x_3 - x_5 - x_6$$

$$C = x_5 + x_6$$

$$A = a - \zeta_1 + \zeta_2$$

$$B = b + 2\zeta_1 - 2\zeta_2$$

$$H = h + 2\zeta_1 - 2\zeta_2$$

$$P = p - \xi_1 - \zeta_2$$

$$C = \zeta_1$$

und hieraus:

$$\zeta_1 = x_1 + x_2 + x_3 = x_5 + x_6$$

$$\zeta_2 = x_2 + x_3 = x_5 + x_6 - x_1$$

Aus diesen Gleichungen folgt als Ausdruck für das P. G. P.:

$$x_1' + x_2' = x_4' + x_5'$$

$$x_3' + x_4' = x_6'$$

Setzt man in diese Relationen, die sich aus dem Schema *direkt* herauslesen lassen, für die Partialgeschwindigkeiten ihre Werte ein, so berechnet sich aus ihnen x und y , und aus letzteren:

$$\zeta_1' = (k_5 x + k_9 y) P$$

$$\zeta_2' = (k_4 H + k_8) B P$$

Die Ausdrücke für x und y vereinfachen sich sehr wesentlich, wenn die Reaktion (4) im laufenden Gleichgewichte ist⁹. Alsdann können wir alle Ausdrücke, die frei von k_{11} und k_{12} sind, vernachlässigen, und erhalten:

$$x = \frac{[k_1 A + (k_4 H + k_8) B P] H}{k_2 H^2 B + (k_5 H + \alpha k_9) P}$$

$$y = \frac{[k_1 A + (k_4 H + k_8) B P] \alpha}{k_2 H^2 B + (k_5 H + \alpha k_9) P}$$

wo $\alpha = k_{11} : k_{12}$ die Dissoziationskonstante der unterhalogenigen Säure ist.

Für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen ergibt sich somit:

$$\zeta_1' = \frac{(k_5 H + \alpha k_9) [k_1 A + (k_4 H + k_8) B P] P}{k_2 H^2 B + (k_5 H + \alpha k_9) P}$$

$$\zeta_2' = (k_4 H + k_8) B P$$

⁹ Diese Vereinfachung ist *nicht* erlaubt, wenn die unterhalogenige Säure zum Teil als Anhydrid vorliegt, das nur langsam hydratisiert, oder wenn sie eine Pseudosäure ist und die tautomere Umwandlung der Aciform in die Neutralform nur langsam statthat.

$$\zeta_1' - \zeta_2' = \frac{[k_1(k_5H + xk_9)A - k_2(k_4H + k_8)H^2B^2]P}{k_3H^2B + (k_5H + xk_9)P}$$

Der Grenzzustand ist durch die Beziehung gegeben:

$$-A' = \frac{1}{2}B' = \frac{1}{2}H' = \zeta_1' - \zeta_2' = 0$$

oder:

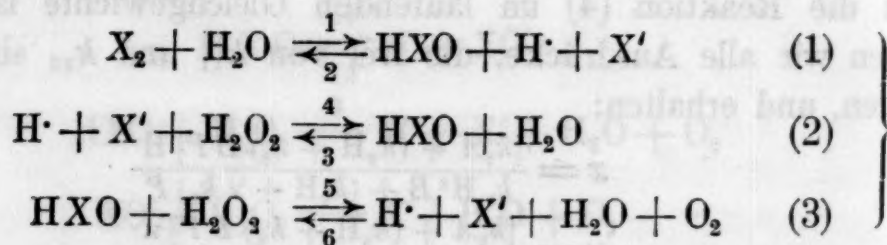
$$\frac{A}{H^2B^2} = \frac{k_2(k_4H + k_8)}{k_1(k_5H + xk_9)} = R = \text{konst.}$$

welche Beziehung für $k_8 = k_9 = 0$ natürlich in die Gleichung (18) des einfacheren Generalsystems übergeht.

Die Diskussion gestaltet sich in ganz gleicher Weise wie beim einfachen Generalsystem, da dieselben Bruttoreaktionen vorliegen.

Vor Erreichung des G. Z. kann die Reaktion (1) der Halogenhydrolyse gemessen werden, falls sie *nicht* im laufenden Gleichgewichte ist. In letzterem Falle wird man berücksichtigen müssen, daß sie möglicherweise eine *prototrope Umwandlung* (A. S. II, 291) sein kann, die in ihrer Geschwindigkeit durch Protongeber (Wasser, Hydroxoniumion, Essigsäure usw.) und Protonnehmer (Wasser, Hydroxylion, Azetation usw.) beeinflußt wird.

Zum Schluß sei noch geprüft, welche Folgen eine etwaige *Reversibilität* der drei Bruttoreaktionen (I) bis (III) hinsichtlich des G. Z. nach sich zieht. Wir greifen zu diesem Zwecke zu dem *einfachen* System wieder zurück und setzen für die *drei* Urreaktionen die *reversiblen Urreaktionen*:



womit auch die Bruttoreaktionen reversibel werden.

Die Rechnung ist die gleiche. Für die Konzentration des Instabilen im S. Z. ergibt sich:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x = k_1A + k_4HBP + k_6HBC \\ \sigma = k_2HB + k_3 + k_5P \end{array} \right\}$$

und für die Partialgeschwindigkeiten der Urreaktionen, mit welchen auch die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen gegeben sind:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x_1' = \Delta_1 - \Delta_3 \\ \sigma x_2' = \Delta_2HB + \Delta_3 \\ \sigma x_3' = \Delta_1 + \Delta_2HB \end{array} \right\}$$

wo bedeutet:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_5 A P - k_2 k_6 H^2 B^2 C \\ \Delta_2 &= k_4 k_5 P^2 - k_3 k_6 C \\ \Delta_3 &= k_2 k_4 H^2 B^2 P - k_1 k_3 A \end{aligned} \right\}$$

Wenn ein G. Z. eintreten soll, so muß im Zuge des Reaktions-spieles $\Delta_1 = \Delta_3$ werden und bleiben, denn alsdann ist $x_1' = 0$, $x_2' = x_3'$ und (II) alleinige Bruttoreaktion. Aus $\Delta_1 = \Delta_3$ folgt:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_2 (k_4 P + k_6 C)}{k_1 (k_5 P + k_3)}$$

welcher Ausdruck in einem etwaigen G. Z. konstant sein müßte. Unbeschadet des Verlaufes der Bruttoreaktion (II) ist dieser Ausdruck nur dann konstant, wenn $k_6 C$ gegenüber $k_4 P$ und k_3 gegenüber $k_5 P$ verschwindend klein ist, womit obiger Ausdruck in Gleichung (18) übergeht. Der Eintritt des G. Z. ist daher tatsächlich an die Irreversibilität oder praktische Irreversibilität der Urreaktionen (2) und (3), und damit auch an die Irreversibilität der Bruttoreaktionen (I) bis (III) gebunden.

Das ist begreiflich. Reversible Reaktionen nähern sich in ihrem Verlaufe dem thermodynamischen Gleichgewichte, der G. Z. hat mit letzterem nichts zu tun.

Die drei Δ -Ausdrücke entsprechen den drei Bruttoreaktionen (I) bis (III). Weil von den letzteren nur zwei unabhängig sind, gilt das nämliche auch von den Δ -Ausdrücken: Sind zwei Δ Null, so ist es auch das dritte und das ganze Generalsystem im thermodynamischen Gleichgewichte.

§ 4. Das konstante Umwandlungsverhältnis. Das in § 3 behandelte Generalsystem ist dadurch gekennzeichnet, daß eine an sich langsam verlaufende Reaktion, die Reaktion $2 H_2 O_2 \rightarrow 2 H_2 O + O_2$, durch den Verlauf der Reaktionen (I) oder (III) „induziert“ wird, und daß im G. Z. die „Induktion“ in eine „reine Katalyse“ übergegangen ist. Während vor Erreichung des G. Z. zwei Reaktionen, die induzierende und die induzierte, nebeneinander verlaufen, verläuft im G. Z. die induzierte allein als katalysierte Reaktion. Im Zuge der Reaktion geht also die chemische Induktion in eine chemische Katalyse über.

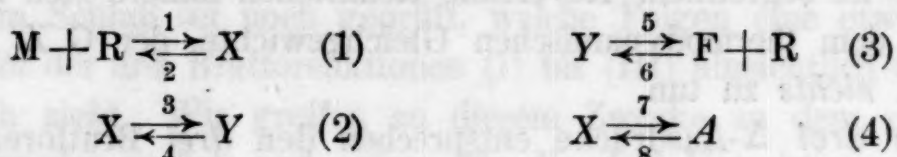
Das Gegenstück zu dieser Erscheinung bildet das „konstante Umwandlungsverhältnis“ (K. U.). Bei letzterem besteht zwischen dem Umsatz nach der induzierenden und der induzierten Reaktion ein konstantes, von der Zeit unabhängiges Verhältnis. Sowohl der G. Z. als auch das K. U. fließen aus dem in § 2 behandelten allgemeinen

Schema (14), ersterer für $k_3 = k_6 = 0$, letzteres für $k_4 = k_6 = 0$. Auch das K. U. ist an die (praktische) Irreversibilität der beiden Vorgänge gebunden.

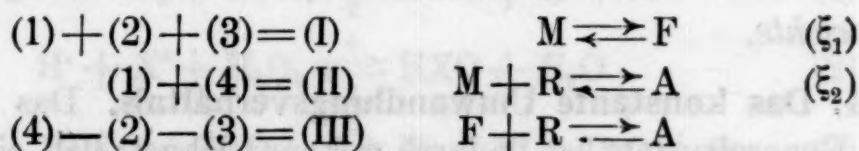
Die Theorie des K. U. wurde vor vielen Jahren von R. WEGSCHEIDER¹⁰ an der Reaktion der Umlagerung des Cinchonins entwickelt. Wir wählen die analoge Umlagerung der Maleinsäure zu Fumarsäure unter dem Einfluß von Salzsäure. Stereochemische Umlagerungsreaktionen wurden in letzten Jahren vielfach studiert¹¹.

Maleinsäure (M) lagert sich *nicht* mit merklicher Geschwindigkeit zu Fumarsäure (F) um, bei Gegenwart von Salzsäure (R) bildet sich aber *neben* dem *Additionsprodukt* Chlorbernsteinsäure (A) *auch* Fumarsäure. Es wird somit die Umlagerungsreaktion $M \rightarrow F$ durch die Reaktion $M + R \rightarrow A$ induziert. Die Chlorbernsteinsäure kann *nicht* das wirksame Zwischenprodukt sein, weil sie sich unter den gegebenen Verhältnissen *nicht* zu Fumarsäure und Salzsäure umsetzt. Wir nehmen daher an, daß sich M und R zu einem *reaktionsfähigen* Additionsprodukt X vereinigen, das einerseits zu dem *stabilen* Additionsprodukt A reagiert, andererseits über das instabile Y in F und R zerfällt¹².

Die Urreaktionen unseres Schemas sind somit:



Diese Urreaktionen lassen sich zu den folgenden *drei Einzelsystemen* und Bruttoreaktionen kombinieren:



¹⁰ R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. **34** (1900) 290.

¹¹ Vgl. u. a. TH. WAGNER-JAUREGG, Mh. Chem. **53/54** (Wegscheider-Festschrift) (1929) 791; N. MEER und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 164; E. BERGMANN, M. POLANYI und A. SZABO, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 161; A. R. OLSON, J. chem. Physics **1** (1933) 418; A. R. OLSON und F. A. LONG, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1294; A. R. OLSON und H. H. VOGEL, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1690; K. BODENDORF und H. BÖHME, Liebigs Ann. Chem. **516** (1935) 1.

¹² Vgl. A. SKRABAL und H. SCHREINER, Mh. Chem. **65** (1935) 213 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 565. R. KUHN und F. EBEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 919, nennen die Erscheinung, daß die *instabilen*, während der Reaktion auftretenden Molekülgattungen (X, Y) eine Umlagerung erleiden, welche am *fertigen* Molekül (A) *nicht* stattfindet, eine „sekundäre Umwandlung erster Art“.

Von diesen drei Bruttoreaktionen sind *zwei* unabhängig, denn es ist:

$$(I) + (III) = (II).$$

Wählen wir (I) und (II) als die *unabhängigen* Bruttoreaktionen, so folgt aus der Stöchiometrie:

$$\left. \begin{array}{ll} M = m - \xi_1 - \xi_2 & M = m - x_1 \\ F = f + \xi_1 & F = f + x_3 \\ A = a + \xi_2 & A = a + x_4 \\ R = r - \xi_2 & R = r - x_1 + x_3 \end{array} \right\} (5)$$

und hieraus für die Geschwindigkeiten:

$$\xi_1' = x_2' = x_3' \quad \xi_2' = x_4' \quad \xi' = \xi_1' + \xi_2' = x_1' = x_2' + x_4' \quad (6)$$

als Ausdruck für das P. G. P. Weil *M* nach *beiden* Bruttoreaktionen verschwindet, gibt es einen Gesamtumsatz ξ und eine Gesamtgeschwindigkeit $\xi' = \xi_1' + \xi_2'$.

Nach (6) berechnen sich die Konzentrationen x und y der Instabilen im S. Z. und die Geschwindigkeiten:

$$\left. \begin{array}{l} \Phi \xi_1' = \Delta_1 R - \Delta_3 \\ \Phi \xi_2' = (k_4 + k_5) \Delta_2 + \Delta_3 \\ \Phi \xi' = \Delta_1 R + (k_4 + k_5) \Delta_2 \\ \Phi = k_3 k_5 + (k_4 + k_5)(k_2 + k_7) \\ \Delta_1 = k_1 k_3 k_5 M - k_2 k_4 k_6 F \\ \Delta_2 = k_1 k_7 M R - k_2 k_8 A \\ \Delta_3 = k_4 k_6 k_7 F R - k_3 k_5 k_8 A \end{array} \right\} (7)$$

Die drei Δ entsprechen den drei Bruttoreaktionen. Sind *zwei* Δ Null, so ist es auch das *dritte* und das ganze System im Gleichgewichte. Die „hyloptropen Formen“¹³ $M + R$, $F + R$, A verhalten sich wie drei Tautomere, X und Y sind die instabilen Formen der drei Tautomeren.

Wieder sind folgende Fälle zu unterscheiden. Im *allgemeinen* werden die Bruttoreaktionen $M \rightleftharpoons F$ und $M + R \rightleftharpoons A$ wie reversible Nebenreaktionen verlaufen. Ist hingegen A die *stabilste* hylotrope Form, so sind zwei Fälle möglich. Entweder es verläuft $M + R \rightleftharpoons A$ in einem *einzigsten* Reaktionsakte, oder es geht als *rasche Vorreaktion* $M \rightleftharpoons F$ vor sich, welcher nach einer Periode absoluten Reaktionsstillstandes die *langsame Nachreaktion* $F + R \rightleftharpoons A$ als zweiter Reaktionsakt folgt.

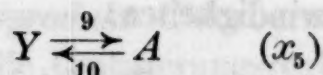
¹³ W. OSTWALD, Lehrb. allg. Chem. 2. Aufl. (Leipzig 1902) II 2 298.

Nähern sich k_6 und k_8 der Null, so werden die Reaktionen $M \rightarrow F$ und $M + R \rightarrow A$ irreversibel, und dann ergeben die Gleichungen (7) das konstante Umwandungsverhältnis:

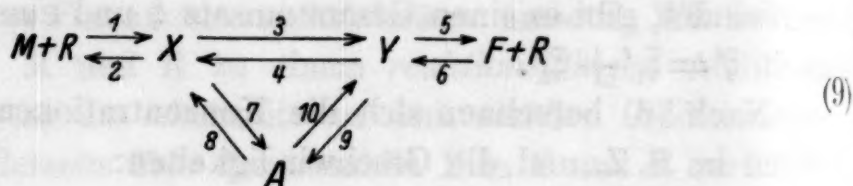
$$\frac{\xi_1'}{\xi_2'} = \frac{k_3 k_5}{(k_4 + k_5) k_7} \quad (8)$$

Sind k_6 und k_8 klein aber endlich, so herrscht während der Hauptperiode der Bruttoreaktionen K. U., das in der Nachperiode in das thermodynamische Gleichgewicht übergeht.

Grundsätzlich muß auch die Reaktion $Y \rightleftharpoons A$ verlaufen, und nimmt man letztere:



als fünfte Urreaktion hinzu, so resultiert das Reaktionsbild:



Aus der Stöchiometrie der Urreaktionen folgt:

$$\left. \begin{array}{ll} M = m - x_1 & A = a + x_4 + x_5 \\ F = f + x_3 & R = r - x_1 + x_3 \end{array} \right\} \quad (10)$$

und im Zusammenhalt mit der Stöchiometrie der Bruttoreaktionen (5):

$$\begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' = x_1' \\ \xi_1' &= x_3' \\ \xi_2' &= x_1' - x_3' = x_4' + x_5' \end{aligned}$$

Aus der Reaktionsgabelung in X folgt nach dem P. G. P.:

$$x_1' = x_2' + x_4'$$

woraus sich die Konzentration der Instabilen im S. Z. berechnet.

Für die Geschwindigkeiten ergibt sich somit:

$$\left. \begin{aligned} \Psi \xi_1' &= \Delta_1 R - \Delta_3 - (k_2 + k_3 + k_7) \Delta_4 \\ \Psi \xi_2' &= \Delta_5 + \Delta_3 + (k_4 + k_5 + k_9) \Delta_2 + (k_2 + k_3 + k_7) \Delta_4 \\ \Psi \xi' &= \Delta_1 R + (k_4 + k_5 + k_9) \Delta_2 + \Delta_5 \\ \Psi &= k_3 (k_5 + k_9) + k_4 (k_2 + k_7) + (k_5 + k_9) (k_2 + k_7) \\ \Delta_4 &= k_6 k_9 F R - k_5 k_{10} A \\ \Delta_5 &= k_1 k_3 k_9 M R - k_1 k_4 k_{10} A \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

wo $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ die Bedeutung in (7) haben. Selbstredend gehen diese Formeln (11) für $k_9 = k_{10} = 0$ in die Formeln (7) über. Bezüglich der Reaktionsstufenfolge gilt dasselbe wie im Falle des einfachen Schemas.

(8) Für $k_6 = k_8 = k_{10} = 0$ werden die Bruttoreaktionen (I) und (II) irreversibel, und es resultiert aus (11) das *konstante Umwandlungsverhältnis*:

$$\frac{\xi_1'}{\xi_3'} = \frac{k_3 k_5}{k_3 k_9 + (k_4 + k_5 + k_9) k_7} \quad (12)$$

Aus dem Reaktionsbilde ist ersichtlich, daß die Bruttoreaktion (II) auf den *beiden* Wegen MXA und MYA zum Gleichgewicht gelangt. Nach dem P. M. R. sollen die Geschwindigkeiten auf den beiden Bahnen *gleichzeitig* Null werden, was der Fall ist, wenn Δ_2 und Δ_5 *gleichzeitig* Null werden. Hieraus resultiert:

$$k_4 k_7 k_{10} = k_3 k_8 k_9 \quad (13)$$

(9) als Ausdruck für das P. M. R. Die Gleichung (13) besagt, daß der Zyklus $XYAX$ *keinen* Drehsinn hat.

Dieselbe Beziehung resultiert, wenn man die Geschwindigkeiten der Reaktion $F + R \rightleftharpoons A$ auf ihren beiden Bahnen gleichzeitig Null werden läßt. Es müssen nach dem P. M. R. auch Δ_3 und Δ_4 *gleichzeitig* Null werden.

(10) Eliminieren wir mit Hilfe von (13) das k_{10} , so wird aus (11):

$$\left. \begin{aligned} k_4 k_7 \Psi \xi_1' &= k_4 k_7 \Delta_1 R - [k_4 k_7 + (k_2 + k_3 + k_7) k_9] \Delta_3 \\ k_4 k_7 \Psi \xi_2' &= k_4 [k_3 k_9 + (k_4 + k_5 + k_9) k_7] \Delta_2 + \\ &\quad + [k_4 k_7 + (k_2 + k_3 + k_7) k_9] \Delta_3 \\ k_7 \Psi \xi' &= k_7 \Delta_1 R + [k_3 k_9 + (k_4 + k_5 + k_9) k_7] \Delta_2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Durch die Eliminierung von k_{10} sind auch Δ_4 und Δ_5 zum Verschwinden gebracht worden, bis auf die Koeffizientenaggregate sind die Formeln (14) mit den für das einfache Schema geltenden Formeln (7) identisch.

Nach (7) und (14) ist die Gesamtgeschwindigkeit ξ' Null, wenn Δ_1 und Δ_2 Null geworden sind. Dann bestehen die *Gleichgewichtsbeziehungen*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{F}{M} &= \frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4 k_6} & \frac{A}{MR} &= \frac{k_1 k_7}{k_2 k_8} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

1) Aus den letzteren folgt aber die weitere Gleichgewichtsbeziehung:

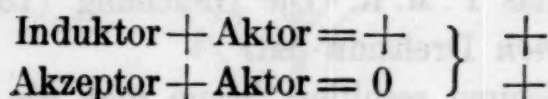
$$\frac{A}{FR} = \frac{k_4 k_6 k_7}{k_3 k_5 k_8} \quad (16)$$

und damit auch $\Delta_3 = 0$. Wenn somit *zwei* der Δ in (7) und (14) Null geworden sind, so ist es notwendig auch das *dritte*.

Die Reaktionen der Geschwindigkeiten (7) und (14) nähern sich ihren Gleichgewichten *aperiodisch*. Dagegen *kann*, wenn die Beziehung (13) *nicht* erfüllt ist, der Reaktionsablauf nach (11) ein *periodischer* sein.

Die Reaktionen in (7) und (14) führen zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten, die Reaktionen in (11) im allgemeinen zu *Aggregationsgleichgewichten* (A. S. II, 277).

§ 5. **Die induzierte Katalyse.** Unter den „*induzierten Reaktionen*“ im engeren Sinne¹⁴ versteht man *zwei* sich in ihrem Verlaufe beeinflussende Reaktionen, die *einen* Reaktanten, den „*Aktor*“, *gemeinsam* haben: Die Reaktion zwischen dem Induktor und Akteur induziert die Reaktion zwischen dem Akzeptor und Akteur. Diese Beziehung deutet man symbolisch an durch:



Die erste Reaktion ist die induzierende, die zweite die induzierte. Den Quotienten:

$$Q = \frac{\text{Aktor, verbraucht durch den Akzeptor}}{\text{Aktor, verbraucht durch den Induktor}}$$

oder:

$$Q = \frac{\text{Geschwindigkeit der induzierten Reaktion}}{\text{Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion}}$$

bezeichnet man als „*Induktionsfaktor*“. Der erste Quotient fließt aus dem *Endzustand*, der zweite aus dem *laufenden* Zustand der induzierten Reaktionen.

Mit der Vergrößerung des *Verhältnisses* Akzeptor : Induktor *wächst* der Induktionsfaktor im allgemeinen, u. zw. sind zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder nähert sich das Q einem *endlichen* Grenzwerte, oder es wächst *unbegrenzt*.

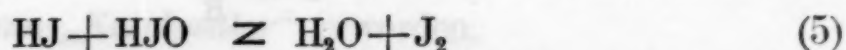
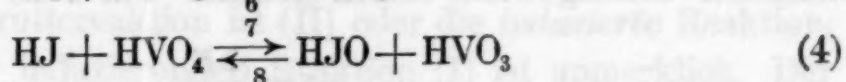
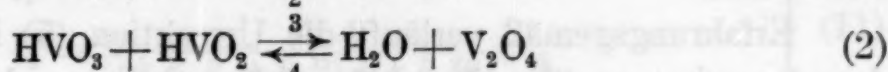
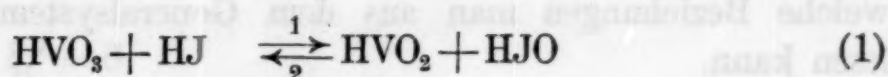
Im ersteren Falle liegt eine Induktion im *engsten* Sinne des Wortes vor. Mit diesen induzierten Reaktionen befaßt sich der folgende § 6. Das Generalsystem dieser induzierten Reaktionen ist dadurch gekennzeichnet, daß der Induktor durch die Urreaktionen nur *verbraucht* wird.

¹⁴ Über die ältere Literatur siehe A. SKRABAL „Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie“, Sammlung chem. Vorträge 13 (Stuttgart 1908) 321.

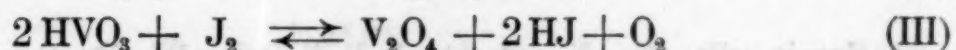
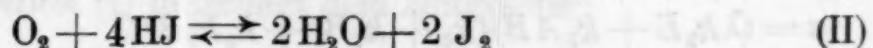
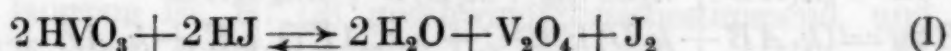
Im zweiten Falle wird der Induktor oder ein Instabiles nach den Urreaktionen nicht nur verbraucht, sondern auch wieder regeneriert. Induzierte Reaktionen dieser Art nennt W. C. BRAY¹⁵ „induzierte Katalyse“ (induced catalysis). Man könnte die Erscheinung auch als „katalytische Induktion“ bezeichnen.

Das von BRAY untersuchte Beispiel ist die Oxydation von Jodwasserstoff durch Vanadinsäure, die zu vierwertigem Vanadin reduziert wird. Sie induziert die Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff. Letzterer ist Akzeptor, Vanadinsäure Induktor und Jodwasserstoff Akteur.

Für diese induzierte Katalyse sei folgendes Generalsystem angenommen:



Die Instabilen sind das dreiwertige Vanadin HVO_2 , das siebenwertige HVO_4 und HJO . Das Generalsystem läßt sich in drei Einzelsysteme mit den *Bruttoreaktionen* zerlegen:



indem:

$$(\text{I}) = (1) + (2) + (5)$$

$$(\text{II}) = (1) + (3) + (4) + 2(5)$$

$$(\text{III}) = (2) - (3) - (4) - (5)$$

Von den *drei* Bruttoreaktionen sind, weil $(\text{I}) = (\text{II}) + (\text{III})$, zwei unabhängig. Wir wählen als unabhängige (I) und (II) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 .

Von den Urreaktionen verbrauchen (1) und (2) den Induktor, nach (4) wird der Induktor regeneriert.

Bezeichnen wir die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt:

HVO_3	HJ	O_2	V_2O_4	J_2	HVO_2	HVO_4	HJO
A	B	C	D	E	x	y	z

¹⁵ W. C. BRAY und J. B. RAMSEY, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 2279.

so bestehen die stöchiometrischen Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{lll} A = a - x_1 - x_2 + x_4 & A = a - 2\xi_1 & x_1 = \xi_1 + \xi_2 \\ B = b - x_1 - x_4 + x_5 & B = b - 2\xi_1 - 4\xi_2 & x_2 = \xi_1 \\ C = c - x_3 & C = c - \xi_2 & x_3 = \xi_2 \\ D = d + x_2 & D = d + \xi_1 & x_4 = \xi_2 \\ E = e + x_5 & E = e + \xi_1 + 2\xi_2 & x_5 = \xi_1 + 2\xi_2 \end{array} \right\} (*)$$

Hieraus folgt als Ausdruck für das P. G. P.:

$$x_1' = x_2' + x_3' \quad x_3' = x_4' \quad x_1' + x_4' = x_5' \quad (6)$$

welche Beziehungen man aus dem Generalsystem direkt herauslesen kann.

Erfahrungsgemäß verläuft die Urreaktion (5) in saurer Lösung derart rasch gegenüber den anderen Urreaktionen, daß wir für (5) ein laufendes Gleichgewicht setzen können. Für z ist daher zu schreiben:

$$z = \frac{\lambda E}{B} \quad (7)$$

wo λ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (5) ist. Die beiden anderen Instabilen berechnen sich dann aus (7) und den beiden ersten Gleichungen in (6) zu:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x = (k_1 AB + k_4 D)(k_6 + k_7 B)B + \lambda k_6 k_8 A E \\ B \sigma y = (k_1 AB + k_4 D)k_5 B^2 C + \lambda k_8 A E (\lambda k_2 E + k_3 AB + k_5 BC) \\ \sigma = (\lambda k_2 E + k_3 AB)(k_6 + k_7 B) + k_5 k_7 B^2 C \end{array} \right\} (8)$$

Somit gilt für die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen (I) und (II):

$$\left. \begin{array}{l} \sigma \xi_1' = \Delta_1 (k_6 + k_7 B) + \Delta_3 \\ B \sigma \xi_2' = \Delta_2 A - \Delta_3 B \\ \Delta_1 = k_1 k_3 A^2 B^2 - \lambda k_2 k_4 D E \\ \Delta_2 = k_1 k_5 k_7 B^4 C - \lambda^2 k_2 k_6 k_8 E^2 \\ \Delta_3 = \lambda k_3 k_6 k_8 A^2 E - k_4 k_5 k_7 B^2 C D \end{array} \right\} (9)$$

Die drei Δ entsprechen den drei Bruttoreaktionen. Wenn zwei der Δ den Wert Null erreicht haben, ist auch das dritte Δ Null und das ganze System im Gleichgewichte.

Von den Bruttoreaktionen ist (I) die induzierende und (II) die induzierte Reaktion. Somit folgt für den Induktionsfaktor:

$$Q = \frac{-B'_C}{-B'_A} = \frac{4\xi_1'}{2\xi_2'} = \frac{2\Delta_1 A - 2\Delta_2 B}{\Delta_1 (k_6 + k_7 B) B + \Delta_3 B} \quad (10)$$

wo $-B'_C$ bzw. $-B'_A$ die Geschwindigkeit ist, mit welcher der Akzeptor B durch den Akzeptor C bzw. durch den Induktor A verbraucht wird.

Mit wachsendem Verhältnis $C:A$ werden Δ_1 und Δ_3 gegenüber Δ_2 immer kleiner, und der Induktionsfaktor nähert sich dem Grenzwert $Q=\infty$. Alsdann verläuft (II) als *alleinige* Bruttoreaktion.

Neben dem Werte des Verhältnisses $C:A$ wird der Induktionsfaktor Q auch von den relativen Werten der *Koeffizienten* der Urreaktionen beeinflusst. Er erreicht seinen Grenzwert $Q=\infty$, wenn die Reaktion (3) gegenüber den anderen Urreaktionen derart langsam ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Alsdann ist $x_2' \ll x_3'$ und daher:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= 0 \\ \xi_2' &= \frac{\Delta_2 A}{[\lambda k_2 E (k_6 + k_7 B) + k_5 k_7 B^2 C] B} \end{aligned} \right\} (11)$$

Die *alleinige* Bruttoreaktion ist (II) oder die *induzierte* Reaktion, der Umsatz nach der induzierenden Reaktion (I) ist unmerklich. Der Induktor HVO_3 ist zum „*Katalysator*“ geworden.

Daß *keine wahre Katalyse*, sondern eine Induktion vorliegt, ergibt sich daraus, daß bei *Abwesenheit des Akzeptors* ($C=0$) der *langsame Verlauf* der induzierenden Reaktion (I) statthat, der unter *Verbrauch der Vandinsäure* vor sich geht. Weil die Urreaktion (2) gegenüber (1) langsam ist, ist (2) geschwindigkeitsbestimmend, und diese *langsame Reaktion* (I) unterliegt dem Zeitgesetz:

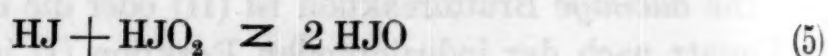
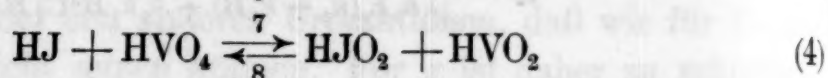
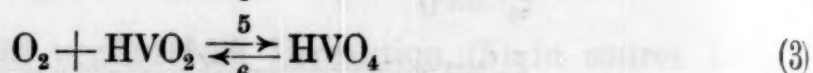
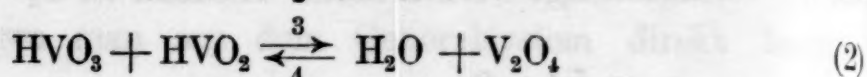
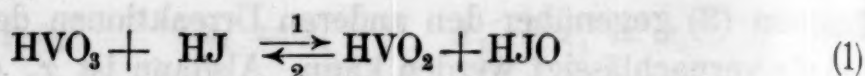
$$\zeta' = k_3 \frac{k_1 A^2 B^2}{\lambda k_2 E} - k_4 D \quad (12)$$

Die diesem Zeitgesetz (12) unterliegende *langsame* Reaktion (I) hat also die *stärkste induzierende Wirkung* ($Q=\infty$). Auf diesen Zusammenhang zwischen der *Geschwindigkeit* der induzierenden Reaktion und ihrer *induzierenden Wirkung* habe ich bereits 1908 auf Grund des vorliegenden Erfahrungsmaterials hingewiesen¹⁴. Die Theorie der instabilen Zwischenstoffe bringt für diesen Zusammenhang die Erklärung.

Im Experimente dokumentieren sich die Gleichungen (11) und (12) auf folgende Weise. Bringen wir Jodwasserstoff und Vanadinsäure zusammen, so verläuft die Reaktion (I) nach (12) derart langsam, daß erst nach sehr langem Zuwarten ein Umsatz zu bemerken wäre. Führen wir diesem scheinbar stabilen System *Sauerstoff* zu, so wird letzterer nach Reaktion (II) mit der Geschwindigkeit ξ_2' in (11) *so'ort*

wegreagieren. Von dieser *raschen Reaktion* sagen E. LENSSEN und J. LÖWENTHAL¹⁶ in einem analogen Falle, daß man sie nur mit dem „Abbrennen eines explosiven Gemisches“ vergleichen kann.

Noch deutlicher kann letzteres Phänomen in Erscheinung treten, wenn das die induzierte Reaktion ergebende Einzelsystem ein *Appendixsystem* ist, und das systemfremde Instabile in dem Einzelsystem der induzierenden Reaktion gebildet wird. Das ist der Fall bei folgendem Generalsystem:



Das System läßt sich in drei Einzelsysteme auflösen mit *denselben* Bruttoreaktionen wie vorhin:

$$\text{(I)} = (1) + (2) + (6)$$

$$\text{(II)} = (3) + (4) + (5) + 2(6)$$

$$\text{(III)} = (1) + (2) - (3) - (4) - (5) - (6).$$

Von den Systemen und ihren Bruttogleichungen sind *zwei unabhängig*. Wir wählen als letztere (I) und (II). Das System (I) ist das der induzierenden Reaktion und ein *Autosystem*. Das System (II) ist das der induzierten Reaktion und ein *Appendixsystem*. Das systemfremde Instabile des letzteren ist HVO_2 . Es wird in dem System (I) gebildet.

Bezeichnet ξ_1 bzw. ξ_2 die Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen (I) bzw. (II), so folgt aus der Stöchiometrie und dem P. G. P.:

$$\xi_1 = x_1 = x_2 \quad \xi_2 = x_3 = x_4 = x_5 \quad \xi_1 + 2\xi_2 = x_6 \quad (7)$$

Somit berechnen sich die Konzentrationen der vier Instabilen im S. Z. aus den vier Gleichungen:

$$x_1' = x_2' \quad x_3' = x_4' = x_5' \quad x_6' = x_1' + 2x_3' \quad (8)$$

¹⁶ E. LENSSEN und LÖWENTHAL, J. prakt. Chem. 86 (1862) 193.

Zur Vereinfachung und auf Grund der Erfahrung sei angenommen, daß die Urreaktionen (5) und (6) im laufenden Gleichgewicht seien. Dann ist:

$$z = \frac{\lambda E}{B} \quad v = \frac{\nu z^2}{B} = \frac{\nu \lambda^2 E^2}{B^3} \quad (9)$$

wo ν die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (6) und v die Konzentration von HJO_2 ist. Die Konzentration der übrigen Instabilen und die der Stablen sei wie vorhin bezeichnet.

Die Gleichungen (8) schrumpfen dann auf die zwei Gleichungen:

$$(1) \quad x_1' = x_2' \quad x_3' = x_4' \quad (10)$$

(2) zusammen. Wenn das System (I) stationär ist, folgt aus der ersten Gleichung in (10) für das instabile HVO_2 :

$$(3) \quad x = \frac{(k_1 A B + k_4 D) B}{\lambda k_2 E + k_3 A B} \quad (11)$$

(4) und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (I):

$$(5) \quad \xi_1' = \frac{k_1 k_3 A^2 B^2 - \lambda k_2 k_4 E D}{\lambda k_2 E + k_3 A B} \quad (12)$$

elben Wenn das System (II) stationär ist, folgt aus der zweiten Gleichung in (10) für das instabile HVO_4 :

$$y = \frac{k_5 B^3 C + \nu \lambda^2 k_8 E^2}{(k_6 + k_7 B) B^3} x \quad (13)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (II):

$$(II) \quad \xi_2' = \frac{k_5 k_7 B^4 C - \nu \lambda^2 k_6 k_8 E^2}{(k_6 + k_7 B) B^3} x \quad (14)$$

(I) Weil das System (II) ein Appendixsystem ist, sind drei Fälle zu unterscheiden.

1. Das System (I) wird *zuerst* stationär. Es verläuft als Bruttoreaktion *nur* die Reaktion (I) mit der Geschwindigkeit (12). Die Stablen sind lediglich Funktionen von ξ_1 und in ihren Formeln in (*) kann $\xi_2 = 0$ gesetzt werden. Die Reaktion führt schließlich zu dem Gleichgewichte der Stablen:

$$(7) \quad \frac{A^2 B^2}{E D} = \frac{\lambda k_2 k_4}{k_1 k_3} \quad (15)$$

(8) und des instabilen HVO_2 :

$$x = \frac{k_1 A B^2}{k_3 \lambda E} = \frac{k_4 D}{k_3 A} \quad (16)$$

Nach Erreichung dieses Gleichgewichtes folgt eine Periode des Reaktionsstillstandes, worauf mit dem *Rest* der Reaktanten als ein sehr langsamer Vorgang die Reaktion (II) nach (14) verläuft. In letztere Gleichung ist für x einer der Ausdrücke in (16) zu setzen. Während dieses *langsamen* Vorganges sind die Stablen nur Funktionen von ξ_2 und in (*) ist $\xi_1 = 0$ zu setzen. Die Gleichgewichte (15) und (16) sind während des Verlaufes von (II) *laufende* Gleichgewichte.

Dieser Fall ist *keine* Induktion im üblichen Sinne, die Reaktionen (I) und (II) verlaufen *nacheinander* und in einem großen zeitlichen Abstände als *zwei* Reaktionsakte. Ist der erste Reaktionsakt (I) meßbar, so ist der zweite (II) unmeßbar langsam. Umgekehrt ist der erste unmeßbar rasch, wenn der zweite meßbar ist. Meßbar ist immer nur ein Reaktionsakt.

2. Die beiden Systeme werden *gleichzeitig* oder nahezu gleichzeitig stationär. Die Gleichungen (11) bis (14) sind *simultane* Gleichungen und daher ist:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_2 A^2 B^2 - \lambda k_2 k_4 E D}{\lambda k_2 E + k_3 A B} \\ \xi_2' &= \frac{(k_5 k_7 B^4 C - \nu \lambda^2 k_6 k_8 E^2) (k_1 A B + k_4 D)}{(k_6 + k_7 B) (\lambda k_2 E + k_3 A B) B^2} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die Stablen sind Funktionen von ξ_1 und ξ_2 nach (*), induzierende und induzierte Reaktion verlaufen gleichzeitig. Die induzierten Reaktionen verlaufen als ein *einziger* Reaktionsakt. Der Induktionsfaktor $Q = 4 \xi_2' : 2 \xi_1'$ fällt in die Grenzen 0 bis ∞ , je nach dem Werte von $C : A$ und je nach den relativen Werten der Koeffizienten. Für kleine Werte von Q degenerieren die Gleichungen (17) zu denen des Falles 1, für große Werte von Q gehen sie in Unterfälle des Falles 3 über.

3. Von den beiden Systemen wird *zuerst* das System (II) stationär. Es verläuft bei endlichen Werten des Akzeptors C und der Konzentrationen von HVO_2 und HVO_4 ausschließlich die Reaktion (II) nach Gleichung (14). Die Stablen sind Funktionen von ξ_2 , in ihren Ausdrücken in (*) kann $\xi_1 = 0$ gesetzt werden. Das x in Gleichung (14) ist im allgemeinen eine *Funktion der Zeit*. Die Berechnung dieser Funktion wurde in A. S. I. 314 eingehend dargelegt. Das reagierende System ist „wackelig“, gut reproduzierbar wird es dann sein, wenn die *Teilreaktion* (1) des Systems (I) im *laufenden Gleichgewichte* ist. Alsdann ist:

$$\xi_2' = \frac{(k_5 k_7 B^4 C - \nu \lambda^2 k_6 k_8 E^2) k_1 A}{(k_6 + k_7 B) B k_2 \lambda E} \quad (18)$$

welche Gleichung aus (17) durch Entartung hervorgeht.

Ist das reagierende System (II) nach (15) zum Gleichgewicht gelangt, so erfolgt nach einer reaktionslosen Periode mit dem Rest der Reaktanten der langsame Verlauf des Vorganges (I) nach:

$$\xi_1' = k_3 \frac{k_1 A^2 B^2}{\lambda k_2 E} - k_4 D \quad (19)$$

Auch hier zeigt sich das Phänomen, daß HVO_3 und HJ miteinander *nicht* oder — genauer gesagt — nach (19) ungemein *langsam* reagieren, worauf nach Zusatz des Akzeptors O_2 die Reaktion (II) nach (18) „explosionsartig“ statthat.

Die Fälle 2 und 3, in welchen Induktion statthat, unterscheiden sich voneinander noch durch die Art der Reihenfolge, die beim *Mischen der Reaktanten* eingehalten werden muß, wenn die Induktion ihren *maximalen Betrag* erreichen soll.

Letzterer wird *immer* erzielt werden, wenn man zu dem Gemisch von Induktor und Akzeptor den *Aktor* als dritte Komponente, oder zu dem Gemisch von Akzeptor und Actor den *Induktor* als letzte Komponente zufügt. Mischt man hingegen den Induktor mit dem Actor und setzt als letzte Komponente den *Akzeptor* hinzu, so wird der maximale Induktionseffekt nur im Falle 3 zu beobachten sein, während die Induktion im Falle 2 so gut wie ausbleibt. Im Falle 2 ist das Ergebnis überdies von der Geschwindigkeit des Zufließenlassens der dritten Komponente und von der Rührgeschwindigkeit abhängig¹⁷, im Falle 3 nicht. Im Falle 2 verlaufen eben *zwei* konkurrierende Bruttoreaktionen *nebeneinander*, im Falle 3 hat *nur eine* Bruttoreaktion statt.

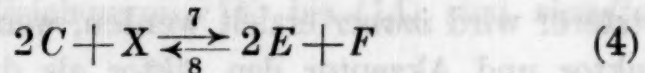
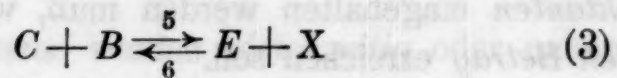
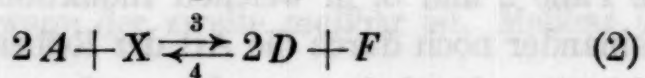
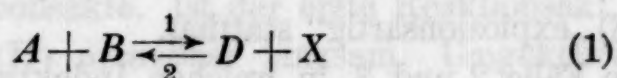
In *experimenteller* Hinsicht verhalten sich die beiden in diesem Paragraph dargelegten Generalsysteme vollkommen analog, der Unterschied besteht in der *Rechnung*. Das *erste* System ergibt für die Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' allgemein gültige Gleichungen, die nur Funktionen von ξ_1 und ξ_2 sind und durch Entartung in die Grenzfälle übergehen. Das *zweite* Generalsystem hingegen ergibt für ξ_2' im allgemeinen eine *Zeitfunktion*, die erst durch Entartung in die zeitfreien Grenzgleichungen übergeht.

§ 6. Die induzierten Reaktionen. Als Beispiel eines induzierten Reaktionspaares mit einem *endlichen* maximalen Induktionsfaktor sei die Ausbleichung eines Farbstoffes durch Chlorsäure mit schwefliger Säure als Induktor gewählt. Schweflige Säure H_2SO_3 (A) wird von

¹⁷ Vgl. A. SKRABAL, Z. analyt. Chem. 42 (1903) 359.

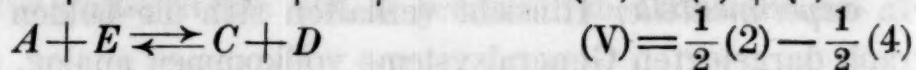
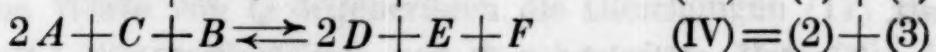
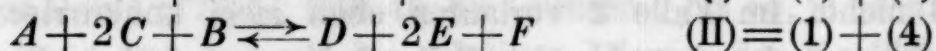
Chlorsäure HClO_3 (B) rasch oxydiert, wobei H_2SO_3 zu H_2SO_4 (D) oxydiert und HClO_3 zu HCl (F) reduziert wird¹⁸. Dagegen wird Indigokarmin C durch HClO_3 nicht oder nur langsam zu E oxydiert oder ausgebleicht. In einem Gemisch von H_2SO_3 und Indigokarmin wird aber auf Zusatz von HClO_3 nicht nur die schweflige Säure, sondern auch der Farbstoff rasch oxydiert. Es ist also HClO_3 der Akteur, H_2SO_3 der Induktor und der Farbstoff der Akzeptor.

Nehmen wir an, daß die wirksame Zwischenstufe die chlorige Säure HClO_2 (X) sei, so lautet das Generalsystem:



Wahrscheinlich sind diese Reaktionen noch keine Urreaktionen, denn letztere sind in der Regel alle erster oder zweiter Ordnung. Da es sich uns aber nur um ein *Modell* handelt, wollen wir uns mit diesem einfachen Schema begnügen.

Das Generalsystem läßt sich in *sechs Einzelsysteme* mit folgenden Bruttoreaktionen zerlegen:



Die Systeme (V) und (VI) haben *dieselbe* Bruttoreaktion und bilden daher einen *Reaktionszyklus*. Von den fünf Bruttoreaktionen sind nur *zwei* unabhängig. Wählen wir (I) und (II) als die unabhängigen, so ist:

$$(\text{III}) = \frac{1}{2}[3(\text{II}) - (\text{I})] \quad (\text{IV}) = \frac{1}{2}[(\text{I}) + (\text{II})] \quad (\text{V}) = \frac{1}{2}[(\text{I}) - (\text{II})]$$

und wählen wir (I) und (III) als unabhängig, so ist:

$$(\text{II}) = \frac{1}{3}[2(\text{III}) + (\text{I})] \quad (\text{IV}) = \frac{1}{3}[2(\text{I}) + (\text{III})] \quad (\text{V}) = \frac{1}{3}[(\text{I}) - (\text{III})]$$

¹⁸ Über die Kinetik dieser Reaktion siehe A. C. NIXON und K. B. KRAUSKOPF, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 4606 und 55 (1933) 5073.

Je nachdem, ob wir (I) und (II) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 oder (I) und (III) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_3 als die unabhängigen Bruttoreaktionen wählen, folgt aus der Stöchiometrie:

$$\begin{array}{lll} A = a - 3\xi_1 - \xi_2 & A = a - 3\zeta_1 & A = a - x_1 - 2x_2 \\ B = b - \xi_1 - \xi_2 & B = b - \zeta_1 - \zeta_3 & B = b - x_1 - x_3 \\ C = c - 2\xi_2 & C = c - 3\zeta_3 & C = c - x_3 - 2x_4 \end{array}$$

und hieraus übereinstimmend:

$$x_1 + x_3 = x_2 + x_4 \quad (5)$$

Diese Gleichung, nach der Zeit differenziert, ist der Ausdruck für das P. G. P. Sie läßt sich aus dem Generalschema direkt herauslesen.

Somit folgt für die Konzentration des Instabilen im S. Z.:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x = (k_1 A + k_5 C) B + (k_4 D^2 + k_8 E^2) F \\ \sigma = k_3 A^2 + k_7 C^2 + k_2 D + k_6 E \end{array} \right\} \quad (6)$$

Eliminieren wir aus (5) das x_3 , so ergibt sich für die Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen:

$$\left. \begin{array}{l} 2\xi_1 = x_2 - x_4 + x_1 \\ 2\xi_2 = x_2 + 3x_4 - x_1 \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} 3\zeta_1 = x_1 + 2x_2 \\ 3\zeta_3 = x_2 + 3x_4 - x_1 \end{array} \right\} \quad (7)$$

Aus den Bruttogleichungen lassen sich folgende Beziehungen zwischen den Stablen herauslesen:

$$\left. \begin{array}{lll} -A' = D' & -C' = E' & -B' = F' \\ A' + C' = 3B' & D' + E' = 3F' & \end{array} \right\} \quad (8)$$

Geben wir an Stelle der zeitlichen Veränderlichkeit der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen die von Induktor, Akzeptor und Aktor an, so erhalten wir:

$$\left. \begin{array}{l} -\sigma A' = 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_4 + 2\Delta_5 + \Delta_6 \\ -\sigma C' = 2\Delta_2 + 3\Delta_3 + \Delta_4 - 2\Delta_5 - \Delta_6 \\ -\sigma B' = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 \end{array} \right\} \quad (9)$$

worin bedeuten:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_1 = k_1 k_3 A^3 B - k_2 k_4 D^3 F \\ \Delta_2 = k_1 k_7 A B C^2 - k_2 k_8 D E^2 F \\ \Delta_3 = k_5 k_7 B C^3 - k_6 k_8 E^3 F \\ \Delta_4 = k_3 k_5 A^2 B C - k_4 k_6 D^2 E F \\ \Delta_5 = (k_3 k_8 A^2 E^2 - k_4 k_7 C^2 D^2) F \\ \Delta_6 = (k_1 k_6 A E - k_2 k_5 C D) B \end{array} \right\} \quad (10)$$

Für die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen ergibt sich nach (7):

$$\left. \begin{aligned} 2\sigma\xi_1' &= 2\Delta_1 - \Delta_3 + \Delta_4 + 2\Delta_5 + \Delta_6 \\ 2\sigma\xi_2' &= 2\Delta_2 + 3\Delta_3 + \Delta_4 - 2\Delta_5 - \Delta_6 \end{aligned} \right\} (11)$$

beziehungsweise:

$$\left. \begin{aligned} 3\sigma\zeta_1' &= 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_4 + 2\Delta_5 + \Delta_6 \\ 3\sigma\zeta_3' &= 2\Delta_2 + 3\Delta_3 + \Delta_4 - 2\Delta_5 - \Delta_6 \end{aligned} \right\} (12)$$

und für die Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes:

$$\sigma(\xi_1' + \xi_2') = \sigma(\zeta_1' + \zeta_3') = -\sigma B' = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4.$$

Die Bruttoreaktion $A + E \rightleftharpoons C + D$ verläuft auf zwei Reaktionsbahnen, entsprechend den Systemen (V) und (VI). Soll die Geschwindigkeit auf beiden Bahnen gleichzeitig Null werden, so müssen auch Δ_5 und Δ_6 gleichzeitig Null werden, woraus folgt:

$$k_1^2 k_4 k_6^2 k_7 = k_2^2 k_3 k_5^2 k_8 \quad (13)$$

als Ausdruck für das P. M. R.

Die sechs Δ entsprechen den sechs Einzelsystemen. Im Zusammenhalt mit (10) und (13) folgt, daß von den sechs Δ alle Null sind, wenn *zwei* Null geworden sind. Das Generalsystem ist also im Gleichgewichte, wenn, entsprechend den zwei unabhängigen Bruttogleichungen, *zwei* Einzelsysteme im Gleichgewichte sind.

Unser Generalschema ist das der *gegenseitigen Induktion* der Reaktionen $A + B$ und $C + B$. Werden k_5 und k_6 immer kleiner oder die Urreaktion (3) gegenüber der anderen immer langsamer, so wird die Reaktion $C + B$ durch $A + B$ induziert. Diese *einseitige Induktion* ist die Regel. Das σ degeneriert alsdann zu:

$$\alpha = k_3 A^2 + k_7 C^2 + k_2 D \quad (14)$$

Δ_3 , Δ_4 und Δ_6 werden verschwindend klein, und es resultiert:

$$\left. \begin{aligned} -\alpha A' &= 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_5 & \alpha\xi_1' &= \Delta_1 + \Delta_5 & 3\alpha\zeta_1' &= 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_5 \\ -\alpha C' &= 2\Delta_2 - 2\Delta_5 & \alpha\xi_2' &= \Delta_2 - \Delta_5 & 3\alpha\zeta_3' &= 2\Delta_2 - 2\Delta_5 \end{aligned} \right\} (15)$$

Mit zunehmenden Werten des Verhältnisses $C : A$ wird der Induktionsfaktor:

$$Q = \frac{-C'}{-A'} = \frac{\xi_3'}{\xi_1'} = \frac{2\Delta_2 - 2\Delta_5}{3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_5} \quad (16)$$

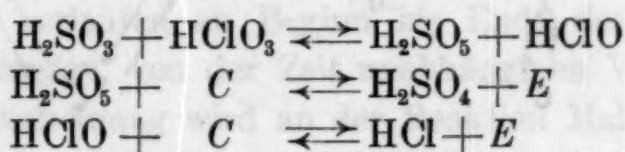
immer größer und erreicht mit:

$$Q = 2 \quad (17)$$

seinen *Maximalwert*, wenn $3 \Delta_1 + 2 \Delta_5$ gegenüber Δ_2 verschwindend klein geworden ist. Alsdann verläuft (II) als *alleinige* Bruttoreaktion nach:

$$\xi_2' = \frac{k_1 k_7 A B C^2 - k_2 k_8 D E^2 F}{k_7 C^2 + k_8 D} \quad (18)$$

Sowohl der *Grenzzustand* (§ 3) als auch der Zustand *maximaler Induktion* ist durch den Verlauf *einer* Bruttoreaktion gekennzeichnet. Bei der *induzierten Katalyse* ist diese Bruttoreaktion die *induzierte* Reaktion, bei den induzierten Reaktionspaaren dieses § 6 ist diese *eine* Bruttoreaktion *nicht* die induzierte, sondern die Reaktion (II), die aus der induzierenden Reaktion (I) und der induzierten Reaktion (III) nach $(II) = \frac{1}{3} [(I) + 2(III)]$ *stöchiometrisch gekoppelt* ist. Aus der stöchiometrischen Kopplung bzw. dem maximalen Induktionsfaktor vermag man auf die Natur des Instabilen zu schließen. Doch ist dieser Schluß *kein eindeutiger*. Beispielsweise würde die Kopplung:



zur nämlichen Bruttoreaktion (II) und zu $Q = 2$ führen.

Neben dem Verhältnis $C : A$ wird aber die Induktion ganz wesentlich durch die relativen *Geschwindigkeiten* der Urreaktionen bestimmt. Sie wird am stärksten in Erscheinung treten, wenn bei Gegenwart des Akzeptors die Geschwindigkeit der Reaktion (2) gegenüber (4) verschwindend klein ist.

Bei *Abwesenheit des Akzeptors* wird dann die Urreaktion (1) zu einem laufenden Gleichgewichte, und die *induzierende Reaktion* (I) verläuft *für sich* nach dem Zeitgesetze:

$$\xi_1' = k_3 \frac{k_1 A^2 B}{k_4 D} - k_4 D^2 F$$

außerordentlich *langsam*. Setzt man diesem langsam reagierenden Gebilde den *Akzeptor C* hinzu, so wird die Reaktion (II) nach (18) „explosionsartig“ abreagieren. Die *langsame* Reaktion (I) hat also wieder die *stärkste induzierende Wirkung*.

Ist hingegen die Urreaktion (2) auch bei erheblichen Werten von C rasch gegenüber (4), so verläuft auch die isolierte induzierende Reaktion (I) rasch, und die induzierende Wirkung dieser *raschen Reaktion* (I) ist *verschwindend*.

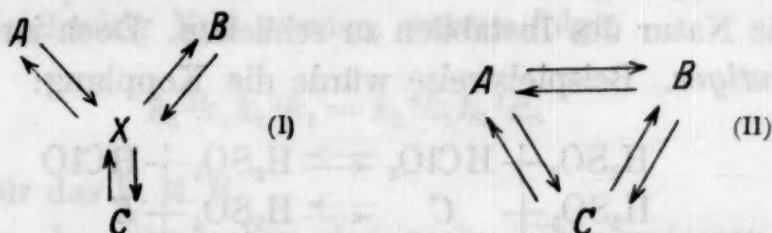
Auf den Zusammenhang zwischen der *Geschwindigkeit* einer Re-

aktion und ihrer *induzierenden Wirkung* habe ich vor dreißig Jahren aufmerksam gemacht¹⁰. Er ist eine Folge des „Reguliergesetzes“, das — wie in § 2 gezeigt wurde — in der Theorie der Zwischenstoffreaktionen seine theoretische Begründung findet.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die *Generalsysteme* behandelt, die sich in *Einzelsysteme* mit *verschiedenen* Bruttoreaktionen auflösen lassen. Haben diese Einzelsysteme Reaktanten *gemeinsam*, so beeinflussen sich die Bruttoreaktionen in ihrem Verlaufe gegenseitig, eine Erscheinung, die als „*chemische Induktion*“ bezeichnet wird.

Der einfachste Fall ist der der Reaktionen der drei Tautomeren *A*, *B* und *C*, die sich nach dem Schema (I) über das *instabile* Tautomere *X* ineinander umwandeln:



Die Zeitgesetze der Bruttoreaktionen des Schemas (I) wurden sowohl aus dem strengen Integral als auch nach dem „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ identisch abgeleitet. Es wurde gezeigt, daß sich die Bruttoreaktionen des Systems (I) *scheinbar* wie die *Direktreaktionen* des Schemas (II) verhalten, wobei die Koeffizienten des Schemas (II) dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ unterliegen.

Geht man von *A* aus, so verhalten sich die Bruttoreaktionen von (I) wie die *Nebenwirkungen* $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$, wenn *B* und *C* von *ähnlicher* Stabilität sind. Ist hingegen *C* stabiler als *B*, so sind zwei Fälle möglich: Entweder es bilden sich das stabile *C* nach $A \rightleftharpoons C$ in einem *einzigem* Reaktionsakte, oder es verläuft als *erster* Reaktionsakt $A \rightleftharpoons B$, worauf nach einer Periode absoluten Reaktionsstillstandes in einem *zweiten* Reaktionsakt $B \rightleftharpoons C$ vor sich geht. Der zweite Reaktionsakt ist alsdann durch eine Geschwindigkeit gekennzeichnet, die gegenüber der des ersten *verschwindend klein* ist.

Damit ist die theoretische Begründung einer Erscheinung gegeben, die ich vor vielen Jahren als einen empirischen *Erfahrungssatz* aufgezeigt und als „*Reguliergesetz*“ bezeichnet habe: Nach den langsamen Reaktionen bilden sich in der Regel die stabilen, definitiven

¹⁰ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 11 (1905) 653.

Endprodukte, rasche Reaktionen führen häufig zu weniger stabilen, provisorischen Reaktionsprodukten, und von da ab verläuft die Bildung der stabilen, definitiven Endprodukte außerordentlich gehemmt.

Polymolekulare Generalsysteme vom Typus (I) oder von einem ähnlichen Typus können hinsichtlich des wechselseitigen Verhaltens zweier oder mehrerer Bruttoreaktionen folgende Induktionserscheinungen zeigen.

Der Grenzzustand. Zu Beginn des Reaktionsspiels verlaufen *zwei* Bruttoreaktionen *nebeneinander*, mit der Zeit, also im Zuge der Reaktion, wird ein Zustand erreicht, in welchem von den beiden Bruttoreaktionen nur mehr *eine* verläuft. Dieser Zustand soll als „*Grenzzustand*“ bezeichnet werden (englisch: „steady state“). Die Ausbildung des Grenzzustandes wird an den Reaktionen erörtert, die beim Zusammenbringen von Halogen oder Halogenwasserstoff mit Wasserstoffsuperoxyd statthaben.

Das konstante Umwandungsverhältnis. *Zwei* Bruttoreaktionen verlaufen ab Beginn bis Ende des Reaktionsspiels nach einem *konstanten*, von der Zeit unabhängigen Verhältnis *nebeneinander*. Die Erscheinung wird an der Reaktion Maleinsäure + Salzsäure erörtert, die einerseits zu Chlorbernsteinsäure, anderseits zu Fumarsäure führt.

Sowohl der Grenzzustand als auch das konstante Umwandungsverhältnis sind an die *Irreversibilität* der Bruttoreaktionen gebunden.

Wenn der Verlauf der Reaktion Induktor + Akteur den Verlauf der Reaktion Akzeptor + Akteur nach sich zieht, spricht man von „induzierten Reaktionen“. Das Verhältnis der beiden Umwandlungen oder der „Induktionsfaktor“ ist von dem Verhältnis Akzeptor : Induktor abhängig. Alsdann sind zwei Fälle möglich.

Die induzierte Katalyse. Der Induktionsfaktor wächst mit dem Verhältnis Akzeptor : Induktor *unbegrenzt* oder die Induktion geht in eine Katalyse über. Der Fall ist bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff (Akteur), Vanadinsäure (Induktor) und Sauerstoff (Akzeptor) realisiert.

Die induzierten Reaktionen im engeren Sinne. Der Induktionsfaktor nähert sich mit dem Verhältnis Akzeptor : Akteur einem *endlichen* Grenzwerte. Der Fall wird an der Reaktion zwischen Chlorsäure (Akteur), schweflige Säure (Induktor) und Indigokarmin (Akzeptor) dargelegt.

Wenn der *maximale* Induktionsfaktor erreicht ist, verläuft eine *einzige* Bruttoreaktion, bei der induzierten Katalyse ist dies die *in-*

duzierte Reaktion, bei den induzierten Reaktionen im engeren Sinne eine *Bruttoreaktion*, die aus der induzierenden und der induzierten Reaktion durch „*stöchiometrische Kopplung*“ entsteht. Die Erreichbarkeit des maximalen Induktionsfaktors ist von den relativen Geschwindigkeitswerten der Urreaktionen abhängig. Die Induktion ist ceteris paribus um so vollkommener, je *langsamer* die induzierende Reaktion *für sich* verläuft.

Mit vorliegender Abhandlung ist eine Rechenarbeit zum Abschluß gelangt, die ich im Jahre 1927 in Angriff genommen habe²⁰. Ihren Ausgang nahm dieselbe von der Kritik einer „*Betrachtungs- und Rechenweise*“, die 1913 von M. BODENSTEIN²¹ inauguriert wurde und seither derart an Boden gewonnen hat, daß sie als die „*übliche*“ hingestellt werden kann.

An Stelle der *üblichen*, mit dem klassischen Massenwirkungsgesetz unvereinbaren *Auffassung*, wonach im stationären Zustande die Konzentrationen der Instabilen mehr oder weniger *konstant* sein sollen, habe ich das „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ gesetzt. Es führt bei Autosystemen zu *demselben Rechenergebnis* wie die *übliche Rechenweise*. Dagegen versagt die übliche Rechenweise bei Appendixsystemen, indem sie statt der allgemeingültigen Gleichungen nur *Grenzfälle* der letzteren zur Verfügung stellt. Das Studium der Generalsysteme hat jedoch wahrscheinlich gemacht, daß diese Grenzfälle im Experimente *sehr häufig realisiert* sein werden. Den *Ergebnissen* der wahllosen Anwendung der *üblichen Rechenweise* auf ein *beliebiges* Reaktionsschema fällt daher ein *erheblicher Wahrscheinlichkeitsgrad* zu. Die übliche Rechenweise ist vom Charakter einer „Faustregel“.

Die von mir auf dem Boden der klassischen chemischen Mechanik begründete Auffassungs- und Rechenweise liefert stets *gesicherte Ergebnisse*. Daß diese disziplinierte Rechenmethode auch in anderer Hinsicht *weiter führt*, einen *tieferen Einblick* in den Verlauf der Zwischenstoffreaktionen gewährt und mannigfache Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten aufdeckt, glaube ich in den *drei Abhandlungen*²² dargetan zu haben.

²⁰ A. SKRABAL, Ann. Physik (4) 82 (1927) 138 und 84 (1927) 624.

²¹ M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. 85 (1913) 329.

²² A. SKRABAL, Mh. Chem. 64 (1934) 289; 65 (1935) 275 und die vorliegende Arbeit.

Kondensationen von Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester mit Aminen und Phenolen

Von

AUGUST VERDINO und ERWIN SCHADENDORFF

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 8. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

Da viele organische Verbindungen wegen ihrer geringen Lipoidlöslichkeit oder wegen ihres ungünstigen therapeutischen Index für die Therapie nicht verwendbar sind, suchten wir die Verbesserung dieser Eigenschaften durch Kondensation, zunächst mit Cholesterin¹, zu erreichen. Es ist allgemein bekannt, daß besonders dem Cholesterin im Organismus eine entgiftende Wirkung zukommt. Daneben ist auch noch eine größere Lipoidlöslichkeit der Kondensationsprodukte zu erwarten. Diese Kupplungsprodukte zeigten zum Teil nicht die von uns erwarteten Eigenschaften, so daß wir auch Kondensationen mit der konstitutionell verwandten Cholsäure durchführten.

Für unsere Kondensationen ist die freie Cholsäure wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse nicht besonders geeignet, so daß wir einen Ester der Cholsäure für die Kondensation heranziehen mußten. Da in der Therapie die Äthylester sehr oft stärker wirken als die Methyl-ester, gingen wir von dem Cholsäure-äthylester aus. Eine direkte Kupplung des Esters mit Aminen oder Phenolen kam nach den Versuchen mit dem Cholesterin nicht in Frage. Wir stellten uns daher den bisher noch nicht näher untersuchten 3-Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester her.

Wie schon in einer früheren Arbeit erwähnt, ist dieser Ester sehr reaktionsfähig, aber doch reaktionsträger als der Chlorameisensäure-ester des Cholesterins. Reaktionen, die in der Cholesterinreihe ohne besondere Schwierigkeit auszuführen waren, machten in der Cholsäurereihe die Anwendung höherer Temperaturen oder eines Katalysators notwendig. Daneben waren auch keine guten Reinigungsmöglichkeiten für die Substanzen gegeben. Die ersten Reinigungsstadien mußten sich auf Umfällen in Wasser beschränken, wo die große Neigung zur Kolloidbildung eine unangenehme Erschwerung brachte. Manche

¹ Liebigs Ann. Chem. 512 (1934) 89; Mh. Chem. 65 (1934) 141 und 65 (1935) 338, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 493 und 144 (1935) 28.

Produkte ließen sich wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse überhaupt nicht vollkommen analysenrein herstellen; einige waren meistens erst in reinerem Zustande durch Abdunstenlassen aus einem organischen Lösungsmittel kristallinisch abzuscheiden. Andere Kondensationsprodukte wieder waren trotz großer Reinheit nicht kristallisiert zu erhalten. Diese Eigenschaften decken sich vollkommen mit jenen der entsprechenden Arsenverbindungen², wo auch die Cholsäure-Arsen-Verbindungen im Gegensatz zu den Cholesterin-Arsen-Verbindungen nicht kristallisiert zu fassen waren.

Der Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester setzt sich quantitativ mit Ammoniak zum Urethan um. Außerdem kondensierten wir ihn mit Anilin, *o*-Toluidin und den Nitranilinen. Von den flüssigen Aminen reagierte Anilin beim Mischen mit großer Wärmetönung, während *o*-Toluidin in ätherischer Lösung erst nach einiger Zeit kuppelte. Analog den entsprechenden Kondensationen beim Cholesterin konnten die festen Amine erst nach längerem Kochen in Azeton als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden, *o*-Nitranilin allerdings erst nach Zusatz von Diphenylamin als Katalysator.

o-Amino-benzoesäure kondensierte mit dem Ester nach längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur, während sich α -Naphthylamin erst nach geringem Wasserzusatz in Azeton kuppeln ließ. Phenylhydrazin reagierte in ätherischer Lösung spontan mit dem Ester.

Wie die Amine reagierten auch die Phenole mit dem Chlorameisensäure-cholsäure-äthylester, allerdings mit kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit als bei den entsprechenden Cholesterinverbindungen. Die Reinigungsmöglichkeit der Kohlensäurederivate der Cholsäure ist noch bedeutend geringer als bei den Karbaminsäuren. Haben wir früher durch Fällung mit Wasser eine Abtrennung der Beimengungen erreichen können, so liegen hier die Löslichkeiten derart ungünstig, daß man durch Umfällung nur bei relativ wenigen Verbindungen eine größere Reinheit erreichen kann. Ist man allerdings zu einem gewissen Reinheitsgrad gekommen, so sind sie zum Teil durch langsames Abdunstenlassen aus organischen oder aus wässrig organischen Lösungsmitteln kristallinisch zu erhalten.

Phenol kuppelte in absolut ätherischer Lösung mit Natrium nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur. Die anderen Kondensationen konnten nicht mit Natrium in ätherischer Lösung durchgeführt werden; die gewünschte Reaktion verlief nur mit Pyridin als HCl-Entziehungsmittel in absolut-benzolischer oder ätherischer Lösung. Die so herge-

² Liebig's Ann. Chem. 512 (1934) 89.

stellten Kondensationsprodukte mit Hydrochinon und Resorzin sind kristallisierte Verbindungen mit ziemlich scharfem Schmelzpunkt. Während die Kupplungen mit Phlorogluzin, Brenzkatechin, Pyrogallol und anderen einwandfrei verlaufen sind, sind doch die Löslichkeitsverhältnisse so unangenehm, daß wir keine vollkommen analysenreinen, kristallisierten Substanzen herstellen konnten. Die Kondensation mit β -Naphthol verlief zu einer aus Alkohol in Nadeln kristallisierenden Verbindung.

Zur Analyse mußten die Körper bei 100° im Vakuum getrocknet werden, da sie nur sehr schwer die letzten Spuren Wasser oder Lösungsmittel abgeben.

Experimenteller Teil.

Cholsäure-äthylester-3-urethan.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird in Äther gelöst und Ammoniak eingeleitet. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser ausgekocht wird. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und so lange in der Hitze mit Wasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr bestehen bleibt. Die Verbindung kristallisiert daraus in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 155° . Sie kann auch aus Alkohol ohne Wasserzusatz umkristallisiert werden, falls sie eine genügende Reinheit besitzt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Chloroform, Eisessig, Essigester und unlöslich in Äther.

3.842 mg Substanz gaben 9.49 mg CO_2 und 3.21 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{N}$: C 67.59, H 9.46%.

Gef.: C 67.36, H 9.35%.

3-[Phenyl-karbaminsäure]-cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird mit 1.5 cm^3 Anilin unter starker Wärmetönung zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird mit stark verdünnter Salzsäure verrieben, gut mit Wasser nachgewaschen, schließlich in Alkohol gelöst und tropfenweise in einen Überschuß von Wasser eingetragen. Es entstehen weiße Flocken, die bei etwa 80° sintern. Versuche, die Substanz kristallinisch zu isolieren, mißlingen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Azeton, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

3.326 mg Substanz gaben 8.71 mg CO_2 und 2.65 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{O}_6\text{N}$: C 71.30, H 8.89%.

Gef.: C 71.42, H 8.92%.

3 - [*o*-ToluyI-karbaminsäure] - cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird in Äther gelöst und mit 0.4 cm³ *o*-Toluidin versetzt. Nach einiger Zeit entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Abfiltrieren des Niederschlages wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und getrocknet. Das Kondensationsprodukt wird aus Essigester - Petroläther umkristallisiert. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 163°. Die Nadeln sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Azeton und fast unlöslich in Äther und Petroläther.

3.971 mg Substanz gaben 10.42 mg CO₂ und 3.20 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₁O₆N: C 71.65, H 9.03%.

Gef.: C 71.57, H 9.02%.

3 - [*o*-Nitrophenyl-karbaminsäure] - cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird mit 0.5 g *o*-Nitroanilin und einer Messerspitze Diphenylamin als Katalysator in 20 cm³ Azeton drei Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Azetons wird der Rückstand mit Wasser ausgekocht, in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser eingetragen. Sobald die Verbindung eine gewisse Reinheit besitzt, läßt sie sich aus Essigester umkristallisieren. Sie bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Sie ist löslich in Azeton, Alkohol und Essigester.

3.739 mg Substanz gaben 9.06 mg CO₂ und 2.69 mg H₂O.

Ber. für C₃₃H₄₈O₆N₂: C 65.96, H 8.06%.

Gef.: C 66.07, H 8.05%.

3 - [*m*-Nitrophenyl-karbaminsäure] - cholsäure-äthylester.

Darstellung wie oben. Nach dem Abdestillieren des Azetons wird der Rückstand mit *n*/10 HCl ausgekocht, dekantiert und getrocknet. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und in Wasser eingetragen. Er bildet gelbliche Flocken vom Schmelzpunkt 118°, ab 100° Sintern. Eine kristallinische Abscheidung war nicht möglich. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Azeton und Eisessig und unlöslich in Petroläther.

3.900 mg Substanz gaben 9.40 mg CO₂ und 2.84 mg H₂O.

Ber. für C₃₃H₄₈O₆N₂: C 65.96, H 8.06%.

Gef.: C 65.74, H 8.15%.

3- [*p*-Nitrophenyl-karbaminsäure]-cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird mit 0.55 g *p*-Nitroanilin in 20 cm³ Azeton zwei Stunden lang gekocht. Nach dem Abdestillieren des Azetons wird der Rückstand in Methylalkohol gelöst und in Wasser eingetragen. Es fällt ein amorpher, gelblicher Körper aus, der ab 94° sintert. Versuche, ihn zum Kristallisieren zu bringen, sind mißlungen. Er ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Azeton, Äther, Essigester und Eisessig und unlöslich in Petroläther.

3.906 mg Substanz gaben 9.47 mg C₂O und 2.86 mg H₂O.

Ber. für C₃₃H₄₈O₈N₂: C 65.96, H 8.06%.

Gef.: C 66.11, H 8.19%.

3- [*o*-Karboxyphenyl-karbaminsäure]-cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird mit 1 g *o*-Aminobenzoessäure in 20 cm³ Azeton gelöst und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die ausgefallenen Nadeln werden abfiltriert, das Filtrat wird zur Trockene gebracht und der Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure extrahiert. Der in Alkohol gelöste Rückstand wurde mit Tierkohle behandelt und in Wasser eingetragen. Nachdem die Verbindung eine gewisse Reinheit erreicht hat, kann man sie durch Abdunstenlassen aus Alkohol umkristallisieren. Sie bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 220° (ab 217° Sintern). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Azeton, Eisessig, Chloroform, Essigester und Methylalkohol und unlöslich in Benzol und Petroläther.

3.756 mg Substanz gaben 9.36 mg CO₂ und 2.27 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₉O₈N: C 68.07, H 8.24%.

Gef.: C 67.96, H 8.10%.

3- [*α*-Naphthyl-karbaminsäure]-cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird mit 0.3 g *α*-Naphthylamin in 20 cm³ Azeton und 2 cm³ Wasser fünf Stunden gekocht. Das Azeton wird abdestilliert, das Wasser dekantiert und der Rückstand im Exsikkator getrocknet. Aus wässrigem Alkohol kristallisiert die Verbindung in Blättchen mit 1 Mol Kristallalkohol oder aus Essigester in Blättchen vom Schmelzpunkt 141° (ab 136° Sintern).

Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Azeton, Benzol und Eisessig und unlöslich in Petroläther.

3·406 mg Substanz gaben 8·99 mg CO₂ und 2·65 mg H₂O.

Ber. für C₃₇H₅₁O₆N+1C₂H₅OH: C 71·84, H 8·82 %.

Gef.: C 71·99, H 8·71 %.

Kristallalkoholbestimmung: 5·152 mg Substanz gaben 1·92 mg AgJ.

Ber.: OC₂H₅ 6·91 %.

Gef.: OC₂H₅ 7·15 %.

3 - [Anilido-karbaminsäure]cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 0·5 cm³ Phenylhydrazin zusammengegossen. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mehrmals mit *n*/10 HCl auf dem Wasserbad digeriert. Der getrocknete Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Er bildet Nadelbüschel, die bei 192° schmelzen, ab 156° Sintern. Er ist leicht löslich in Azeton, Chloroform und Essigester, löslich in Alkohol und Benzol und schwer löslich in Äther.

5·291 mg Substanz gaben 13·51 mg CO₂ und 4·18 mg H₂O.

Ber. für C₃₃H₅₀O₆N₂: C 69·42, H 8·84 %.

Gef.: C 69·64, H 8·84 %.

3 - [Phenyl-kohlensäure] - cholsäure-äthylester.

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester und 0·5 g Phenol werden in 30 cm³ Äther gelöst und mit metallischem Natrium einen halben Tag stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, in Alkohol gelöst und in Wasser eingetragen. Das Kondensationsprodukt kann auch durch Lösen in Eisessig und Eintragen in Wasser gereinigt werden. Sobald ein gewisser Reinheitsgrad erreicht ist, kann es durch Abdunstenlassen einer Petrolätherlösung in Drusen vom Schmelzpunkt 120° erhalten werden. Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Azeton, Chloroform, Benzol und Eisessig.

3·369 mg Substanz gaben 8·77 mg CO₂ und 2·65 mg H₂O.

Ber. für C₃₃H₄₈O₇: C 71·17, H 8·70 %.

Gef.: C 71·00, H 8·80 %.

m-Phenylen-di-[kohlensäure-3-cholsäure-äthylester].

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester und 0·2 g Resorzin werden in benzolischer Lösung mit Pyridin versetzt und über Nacht

stehengelassen. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Essigester in Nadeln vom Schmelzpunkt 203° , ab 198° Sintern. Es ist löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester und unlöslich in Äther.

3.906 mg Substanz gaben 9.94 mg CO_2 und 3.15 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_{14}$: C 69.59, H 8.77%.

Gef.: C 69.41, H 9.02%.

p-Phenylen-di-[kohlensäure-3-cholsäure-äthylester].

1 g Chlorkohlensäure-cholsäure-äthylester wird in Benzol gelöst und mit 0.2 g Hydrochinon, das in wenig absolutem Äther gelöst ist, versetzt und mit Pyridin über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen, das mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt wird. Nach Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat und nachfolgendem Abdestillieren des Chloroforms wird das Reaktionsprodukt aus Essigester umkristallisiert. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 217° (ab 213° Sintern). Es ist leicht löslich in Chloroform und Azeton, löslich in Alkohol, Benzol und Essigester und schwer löslich in Äther.

3.892 mg Substanz gaben 9.91 mg CO_2 und 3.07 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_{14}$: C 69.59, H 8.77%.

Gef.: C 69.44, H 8.83%.

3-[β -Naphthyl-kohlensäure]-cholsäure-äthylester.

1 g Chlor-kohlensäure-cholsäure-äthylester und 0.4 g β -Naphthol werden in benzolischer Lösung mit Pyridin versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° . Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, löslich in Alkohol.

3.444 mg Substanz gaben 9.25 mg CO_2 und 2.60 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_7$: C 73.22, H 8.31%.

Gef.: C 73.25, H 8.45%.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(44. Mitteilung)¹

Von

ALFRED PONGRATZ und GEORG MARKGRAF

Aus dem Chemischen Institut und dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Eingegangen am 8. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

Substitutionsreaktionen am Perylen führen, je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des Substituenten, zu verschiedenen stellungsisomeren Verbindungen. Es ist hervorzuheben, daß monosubstituierte Derivate durch direkte Synthese bisher nicht erhalten werden konnten. Disubstitutionsprodukte sind aber in großer Zahl bekannt und rein dargestellt worden. Bezüglich der Halogenverbindungen ist zu sagen, daß bei Einwirkung entsprechender Halogenmengen auf Perylen als Hauptprodukt ein 3,9-Derivat entsteht, das stets mit mehr oder weniger 3,10-Verbindung verunreinigt ist. Die 3,9-Verbindung läßt sich aber verhältnismäßig leicht rein darstellen, infolge ihrer geringeren Löslichkeit gegenüber der 3,10-Verbindung². Am Perylen ausgeführten Oxydationen lieferten das Perylen-3,10-chinon³, ferner die Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure⁴, welche das Produkt des oxydativen Abbaues des Perylen-3,9-chinons vorstellt.

Bei der Nitrierung bildet sich 3,10-Dinitroperylene⁵, u. zw. in sehr glatter Reaktion und guter Ausbeute. Der Verlauf der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion bietet im Hinblick auf das Gesagte neue Ausblicke. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Perylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff erhält man, wie dies ja schon lange bekannt ist, 3,9-Dibenzoylperylene (III), dessen Konstitution durch eine Reihe von Arbeiten von ZINKE⁶ und seiner Schule

¹ 43. Mitteilung. Mh. Chem. **64** (1934) 415, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 329.

² Ber. deutsch. chem. Ges. **58** (1925) 330.

³ Mh. Chem. **40** (1919) 405, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **128** (1919) 405.

⁴ Mh. Chem. **55** (1930) 52, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **138** (1929) 650.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. **60** (1927) 580.

⁶ Ber. deutsch. chem. Ges. **58** (1925) 2222; Mh. Chem. **62** (1933) 172, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 934.

gesichert ist. Ein isomeres 3,10-Dibenzoylperylene wurde bei dieser Synthese niemals beobachtet.

Inzwischen ist aber von A. ZINKE⁷ und O. BENNDORF gezeigt worden, daß die FRIEDEL-CRAFTSCHE Reaktion unter gewissen Bedingungen hinsichtlich der Eintrittsstellen der Benzoyle in den Perylenkern einen anderen Verlauf nimmt, namentlich dann, wenn der üblicherweise als Verdünnungsmittel angewendete Schwefelkohlenstoff bei der Reaktion weggelassen wird. Die Benzoyle begeben sich dann vorzugsweise an die Stellen 3, 4 (I); als Nebenprodukt bildet sich zum Teil 3,9-Verbindung (III).

Ar = p-C₆H₄.CH₃, p-C₆H₄.Cl



Das ist unseres Wissens der erste Fall, daß sich eine 3,4-Verbindung bildet.

Wir haben nun diese Reaktion studiert und gefunden, daß sie auch zur Gewinnung von 3,4-Ditoluyl und 3,4-Dichlorbenzoylperylene herangezogen werden kann.

Diese Verbindungen haben zwei charakteristische Eigenschaften gemeinsam. Einerseits können sie, wie dies A. ZINKE und O. BENNDORF bereits am 3,4-Dibenzoylperylene beobachten konnten, nach dem Vorgange von CLEMMENSEN reduziert werden; es entstehen als Endprodukt der Reaktion diarylierte Azeperylene (II). Andererseits fluoreszieren die blauen bis blaugrünen Schwefelsäurelösungen der 3,4-Diaroylperylene intensiv rot, ein Merkmal, das offenbar allen Perylenabköm-

⁷ Mh. Chem. **56** (1930) 153, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **139** (1930) 423.

lingen mit Karbonylgruppen in peri-Stellung zukommt. Wir führen in diesem Zusammenhang die Perylen-3, 4, 9, 10-tetrakarbonsäure⁸ an, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe und intensiv roter Fluoreszenz löst.

Die bisher dargestellten Diarylazeperylene kristallisieren in grauschwarzen Kristallen.

Der eine von uns hat seinerzeit, vom 3, 9-Dibromperylen⁹ ausgehend, über das 3, 9-Dinitrilperylen die 3, 9-Perylendikarbonsäure gewonnen, deren leicht darstellbares Chlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von 3, 9-Diaroylperylenen reagiert. Mit Benzol erhält man beispielsweise das 3, 9-Dibenzoylperylen, mit Toluol ein 3, 9-Ditoluylperylen. Bezüglich der Stellung der Methyle zu den Karbonylen in dem auf diese Weise erhaltenen Ditoluylperylen ergab sich seinerzeit keine Klarheit. Erfahrungsgemäß müßte man erwarten, daß die Kondensation des Säurechlorids mit dem Toluol in para-Stellung zum Methyl erfolgt. Nun konnte aber mit keinem der drei Ditoluylperylene¹⁰, welche seinerzeit aus Perylen und den drei Toluylsäurechloriden nach der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion synthetisiert wurden, die Identität mit dem Produkt aus dem Chlorid der Perylen-3, 9-dikarbonsäure und Toluol sichergestellt werden, wobei stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Aroyle im Perylen bei der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion *stets* die Stellen 3, 9 beziehen, eine Annahme, die im Hinblick auf die jüngsten experimentellen Ergebnisse unzulässig ist. Wir haben nun feststellen können, daß die seinerzeit ausgeführte Reaktion zwischen Perylen und *p*-Toluylsäurechlorid zufällig zu 3, 4-Di-*p*-toluylperylen führte, wodurch die Lücke in der Beweisführung bezüglich der Stellung der Methyle in dem aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Toluol synthetisierten 3, 9-Ditoluylperylen entstand. Die in letzter Zeit angestellten Versuche zu einem 3, 9-Di-*p*-toluylperylen, vom Perylen ausgehend, zu gelangen, haben Erfolg gehabt, da wir diesmal die Reaktion bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ausführten. Das auf diese Art gewonnene 3, 9-Di-*p*-toluylperylen stimmt in allen Eigenschaften mit dem 3, 9-Ditoluylperylen, das aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Toluol hergestellt war, überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine feststellbare Depression.

⁸ Mh. Chem. 50 (1928) 87, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 563.

⁹ Mh. Chem. 52 (1929) 7, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 175.

¹⁰ Mh. Chem. 48 (1927) 589 und 56 (1930) 163, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 136 (1927) 589 und 139 (1930) 433.

Die Kondensation des 3,9-Perylendikarbonsäurechlorids mit Toluol erfolgt demnach, wie nicht anders zu erwarten, in para-Stellung zum Methyl.

Beschreibung der Versuche.

3,9-Di-*p*-toluylperylene (aus Perylen). Eine Mischung von 2 g fein gepulvertem Perylen und 3.5 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid (Merck) wird in Schwefelkohlenstoff suspendiert und in die Suspension 2,5 g *p*-Toluylsäurechlorid zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün, später blau. Man läßt zwölf Stunden an kühlem Orte stehen und erwärmt nachher drei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes wird wie üblich aufgearbeitet, jedoch vor dem Umkristallisieren mit Alkohol ausgekocht und mit Benzol ausgezogen. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einer Mischung Nitrobenzol - Xylol (1 zu 1), durch weitere zweimalige Kristallisation aus Anilin und schließlich viermalige Kristallisation aus einer Mischung Xylol - Anilin erhält man die Verbindung in Form goldgelber Blättchen, die bei 317.5—318.5° (korr.) konstant schmelzen. Bezüglich der übrigen Eigenschaften verweisen wir auf die Angaben einer früheren Arbeit.

3,9-Di-*p*-toluylperylene (aus Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid). Die Darstellung wurde nach einer bereits bekannten Beschreibung¹¹ vorgenommen. Aus dem Reaktionsprodukt konnte schon nach dreimaligem Umkristallisieren aus Xylol bzw. Xylol-Anilin-Gemisch die Verbindung in reiner Form isoliert werden. Schmelzpunkt 317.5 bis 318.5° (korr.). Mischschmelzpunkt der beiden Di-*p*-toluylperylene: 317.5—318.5° (korr.).

3,4-Di-*p*-toluylperylene (aus Perylen). Wiederholung der Darstellung nach den Angaben einer früheren Arbeit bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Xylol schmolz die Verbindung bei 351—352° (korr.).

3,4-Di-*p*-chlorbenzoylperylene. 4 g fein gepulvertes Perylen werden in 12 cm³ *p*-Chlorbenzoylchlorid suspendiert und mit 2 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid (Kahlbaum) unter Kühlung versetzt. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet, nach dem Zersetzen mit Wasser unter Kühlung und Ausziehen mit wässerigem Ammoniak wird der getrocknete Rückstand aus zirka 400 cm³ Xylol umkristallisiert, wobei die Hauptmenge der beim Prozeß als Neben-

¹¹ Siehe Zitat 9.

produkt entstandenen 3, 9-Verbindung in der Mutterlauge verbleibt. (Das 3, 9-Derivat zeigt in xylolischer Lösung starke grüne Fluoreszenz zum Unterschied von der 3, 4-Verbindung.) Nach insgesamt viermaligem Umkristallisieren aus Xylol schmolz die in feinen gelben Nadeln kristallisierende Verbindung konstant bei 346—347° (korr.). In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit blaugrüner Farbe und roter Fluoreszenz.

3·718 mg Substanz gaben 1·18 mg H₂O und 10·61 mg CO₂

3·994 mg „ „ 2·10 mg AgCl.

Ber. für C₃₄H₁₈O₂Cl₂: C 77·13, H 3·43, Cl 13·40 %.

Gef.: C 77·20, H 3·52, Cl 13·00 %.

1, 2-Di-p-tolylazeperylen. 0·15 g 3, 9-Di-p-toluylylperylen werden mit 1·5 g amalgamierten Zn-Spänen, 40 cm³ Eisessig und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure drei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach jeder halben Stunde wird 1 cm³ konzentrierte Salzsäure nachgegeben. Der Verlauf der Reduktion kann an den Farbänderungen der Lösung, die zuerst hellgrün, dann dunkelgrün und schließlich braun wird, verfolgt werden. Nach dem Erkalten dekantiert man von ungelöstem Zink und kristallisiert die am Filter gebliebenen braunroten Kriställchen zunächst zweimal aus Xylol um. Das auf diese Weise erhaltene Kristallinat ist nicht einheitlich und besteht aus großen schwarzen Blättchen und einer heller gefärbten mikrokristallinen Komponente. Die Blättchen wurden ausgesucht und neuerlich aus Xylol umkristallisiert. Schmelzpunkt 326·5—327·5° (korr.).

2·65 mg Substanz gaben 1·37 mg H₂O und 9·18 mg CO₂.

Ber. für C₃₆H₂₄: C 94·74, H 5·26 %.

Gef.: C 94·48, H 5·78 %.

1, 2-Di-p-chlordiphenylazeperylen. 0·9 g 3, 4-Di-p-chlordibenzoylperylen wurden mit Hilfe von 9 g amalgamierten Zn-Spänen, 9 cm³ konzentrierter Salzsäure und 350 cm³ Eisessig der Reduktion unterworfen. Die Durchführung als auch der Verlauf der Operation sind analog wie im vorhergehenden Beispiel. Auch diesmal wurde die Verbindung nach der zweiten Kristallisation aus Xylol durch mechanische Auslese von dem mikrokristallinen Begleitstoff getrennt und neuerlich aus Xylol umkristallisiert. Grauschwarze, sechseckige Blättchen. Schmelzpunkt 317—318° (korr.).

4·08 mg Substanz gaben 12·38 mg CO₂ und 1·42 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₁₈Cl₂: C 82·10, H 3·62 %.

Gef.: C 82·73, H 3·89.

Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure unter Störung der stationären Einstellung des Reaktionszwischenstoffes

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

LEOPOLD BLUMENKRANZ

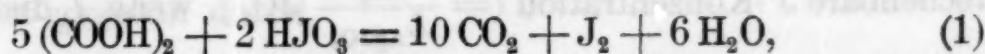
Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 1 Textfigur)

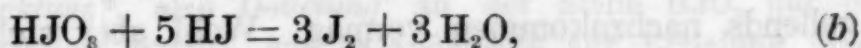
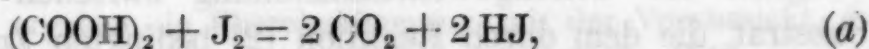
(Eingegangen am 16. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 5. 1935)

Bei Aufzwingung einer die Stationaritätseinstellung hindernden J' -Konzentration durch den Kunstgriff des Zusatzes von AgJ-AgJO_3 erfolgt die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure unter Reduktion der letzteren nicht zu Jod, sondern zu Jodid. Die Kinetik dieser Reaktion wird entwickelt.

Die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure vollzieht sich im Rahmen der zwischen Jod, Jodion und den genannten Komponenten sich abspielenden Reaktionsfolge, über die J_{er} eine¹ von uns ausführlich berichtet hat, im Sinne der Bruttoreaktion



also unter Reduktion der Jodsäure zu Jod, mit den Bruttoteilreaktionen $[5(a) + 2(b) = (1)]$:



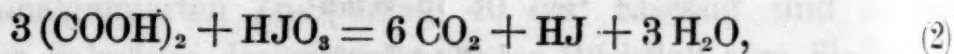
also mit J' als *Brutto*²-Reaktionszwischenstoff. Die Einstellung dieses letzteren in sein (quasi-) stationäres Konzentrationsniveau (s) erfolgt mit außerordentlich großer Geschwindigkeit, u. zw. dank der großen Schnelligkeit des Ablaufes von (b) auch dann, wenn Jodion in irgend

¹ E. ABEL, Z. physik. Chem. (A) 154 (1931) 167; E. ABEL und K. HILFERDING, Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 353. Eine weitere Abhandlung, betreffend die Zahlenwerte der Kinetik von (1), folgt.

² Daß der *Brutto*-Reaktionszwischenstoff J' — neben HJO — auch tatsächlicher Zwischenstoff ist (vgl. E. ABEL, l. c.), kann hier zunächst außer Betracht bleiben; vgl. auch Anmerkung 15.

erheblicher Konzentration vorgegeben wird; auch diesfalls währt die „Vorperiode“, die der Einstellung von J' in die stationäre Konzentration vorangeht, so kurz, daß die Oxydation der Oxalsäure gleichfalls so gut wie ausschließlich nach (1) vor sich geht.

Anders wird der Vorgang, wenn man die *Einstellung von J' in seine stationäre Konzentration $[J']$, dauernd stört*, was — prinzipiell — so geschehen kann, daß man eine von $[J']$, verschiedene Konzentration $[J']$ „künstlich“ aufrechthält. Hiedurch *erzwingt* man automatisch einen *Wechsel* im (Brutto-) Reaktionszwischenstoff, indem J' und J_2 ihre Rolle tauschen müssen: der „normale“ Reaktionszwischenstoff J' wird Reaktionspartner, der „normale“ Reaktionspartner J_2 wird Reaktionszwischenstoff³, und Bruttoreaktion wird $[3(a) + (b) = (2)]$:



also Oxydation der Oxalsäure unter Reduktion der Jodsäure zu Jodid, eine Reaktion, die bisher kaum durchgeführt wurde, bzw. auch wohl kaum bekannt war.

Die den Vorgang in Richtung von (2) lenkende *Aufrechthaltung* von $[J']$ kann selbstverständlich nur automatisch erfolgen, und wir suchten uns hierfür eines ähnlichen Kunstgriffes zu bedienen, wie ihn E. ABEL und K. HILFERDING⁴ zu anderer Gelegenheit benützt haben, nämlich des Zusatzes von $\text{AgJ} + \text{AgJO}_3$, in der Absicht, auf diese Weise dem System dauernd eine konstante (sehr kleine) und berechenbare J' -Konzentration ($= \frac{L_{\text{AgJ}}}{L_{\text{AgJO}_3}} [\text{JO}_3]$, wenn L die bezüglichen

Löslichkeitsprodukte bedeuten) aufzuzwingen. Diese Absicht ließ sich indessen nicht verwirklichen, u. zw., wie sich herausstellte, infolge der Trägheit der Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Substrat, die dem durch Reaktion (2) bedingten Zuwachs an J' nicht vollends nachzukommen vermag. Wohl aber stellte sich eine zwar nicht thermodynamisch definierte⁵, aber, wie aus den Geschwindigkeitsverhältnissen hervorging, jedenfalls hinreichend konstante *stationäre* J' -Konzentration ein; ihr Niveau bestimmt sich aus der reaktionskinetisch-homogenen Bildungsgeschwindigkeit von J' einerseits und

³ Abgesehen von Begleitvorgängen; vgl. weiter unten.

⁴ Z. physik. Chem. **136** (1928) 186; vgl. auch R. LUTHER und G. V. SAMMET, Z. physik. Chem. **53** (1905) 641.

⁵ So ergab sich beispielsweise in einem Substrat mit 0.950 *m* Oxalsäure, 0.450 *m* Jodsäure und 0.0001 *m* Jod die tatsächliche J' -Konzentration in der Größenordnung 10^{-8} , während sie im thermodynamischen Gleichgewichte $4.0 \cdot 10^{-10}$ hätte betragen müssen.

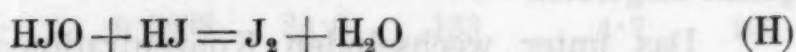
dessen im Wege der Umsetzung und Bildung von Bodenkörper heterogenen Entzugsgeschwindigkeit andererseits: $\text{AgJO}_3(s) + \text{J}'(\text{gel.}) = \text{AgJ}(s) + \text{JO}_3'(\text{gel.})$, und läßt sich offenbar aus der experimentell zu ermittelnden Geschwindigkeit v_g des JO_3' -J'-Umsatzes auf Grund ihres bekannten Zusammenhanges mit J' berechnen:

$$v_g = - \frac{d(\text{JO}_3')}{dt} = [\text{JO}_3'] [\text{H}]^2 [\text{J}'] \{k_\beta + k_\beta' F^6 [\text{J}] + k_\beta'' F [\text{J}_3']\}.$$

Der Mechanismus der Reaktion (2) leitet sich, gemäß dem Zustandekommen der letzteren aus (a) und (b), in bekannter Weise⁷ aus den Bruttoteilvorgängen ab:



Der Reaktionsbahn (α) schaltet sich — je nach den Konzentrationsverhältnissen — die inverse bzw. tatsächliche Jodhydrolyse



parallel, was zur Folge hat, daß Reaktion (2) von Reaktion (b) bzw. von Reaktion (a) begleitet ist, wobei HJO Gabelungs- bzw. Vereinigungspunkt der sich hier kreuzenden Reaktionslinien ist. Das gesamte Reaktionenspiel führt also im allgemeinen zu zwei Reaktionsprodukten⁸, CO_2 und J_2 , und ihr (momentanes) Ausbeuteverhältnis φ ist gegeben durch

$$\varphi = \frac{d(\text{CO}_2)}{d(\text{J}_2)} = \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} / \frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \frac{v_{\text{CO}_2}}{v_{\text{J}}}.$$

Vorversuche ergaben, in Übereinstimmung mit der Voraussicht, daß CO_2 - und J_2 -Entwicklung⁹, also Gabelung an der Stelle HJO, nur bei geringer J_2 -Konzentration eintritt, und da andererseits zur Erzielung eines gesicherten, über die Reaktionszeit zu nehmenden Mittels für das Ausbeuteverhältnis auf möglichste Konstanz der Partnerkonzentrationen während

⁶ In F sei die Abhängigkeit von der ionalen Konzentration (j) zusammengefaßt; k_β ist von der ionalen Konzentration praktisch unabhängig (E. ABEL und K. HILFERDING, l. c.); der Aktivitätskoeffizient sei mit f bezeichnet.

⁷ Vgl. E. ABEL, l. c.

⁸ Für $v_{\text{J}} < 0$ tritt an Stelle von Jod-Bildung Jod-Verbrauch.

⁹ Diese Versuchsgruppe erwies sich für die Diskussion geeigneter als jene mit Jodverbrauch, bei letzterer ergab sich starke Zeitabhängigkeit von φ ; vgl. S. 184.

der Reaktionsdauer Bedacht genommen werden mußte, so vereinigten wir diese beiden Forderungen durch Vorlage einer entsprechend konzentrierten Lösung von Jod in Benzol $[(J_2)_B]$, die durch schnelle Schüttelung des Reaktionsgefäßes dauernd im Verteilungsgleichgewicht mit der wässrigen Lösung (Verteilungskoeffizient ρ) gehalten wurde; die übrigen Partner wurden aus gleichem Grunde unmittelbar in hinreichend hoher Konzentration zugesetzt. Im übrigen schloß sich die Versuchsanordnung der an anderer Stelle¹⁰ von E. ABEL und K. HILFERDING beschriebenen an, auf die verwiesen sei. Versuchstemperatur 25°. Die Bestimmung des (mittleren) Geschwindigkeitsverhältnisses φ erfolgte so, daß zu geeignetem Zeitpunkte, bis zu welchem die CO_2 -Entwicklung verfolgt wurde ($\Delta t'$ nach Reaktionsbeginn), die dem $\Delta(CO_2)$ zugeordnete Veränderung $\Delta(J_2)$ durch Titration ermittelt und der Quotient dieser Δ -Beträge gebildet wurde, wobei freilich bei manchen Versuchen eine erhebliche Abweichung der zeitlichen CO_2 -Entwicklung (und daher auch der J_2 -Veränderung) von der Linearität, also starke Zeitabhängigkeit von φ , mit in Kauf genommen werden mußte. Zur Berechnung wurden nur jene Versuche herangezogen, bei denen die CO_2 -Entwicklung zumindest annähernd linear mit der Zeit anstieg, in welchem Falle auf entsprechenden Verlauf der J_2 -Veränderung bzw. auf hinlängliche Konstanz von $[J']$ geschlossen werden durfte. — Für $(J_2)_B$ wurde der Mittelwert zwischen Anfangs- und Endgehalt eingesetzt.

Das unter wechselnden Konzentrationsverhältnissen erhaltene Ausbeuteverhältnis φ ¹¹ gibt Tabelle 1 wieder.

Was die *Kinetik*¹² dieses Reaktionsspiels betrifft, so ist nach bekannten Ansätzen¹³:

$$v_{CO_2} = 2 [HJO]_s (k_a [OxH_2] + k'_a [OxH'])^{14} = 2 \eta_s \Sigma k_a [Ox],$$

$$v_J = \bar{k}_H \eta_s [H'] [J'] f^2 - k_H [J_2],$$

wenn $\eta_s (= [HJO]_s)$ die aus der Stationaritätsbedingung

$$3 v_g + k_H [J_2] = \eta_s \Sigma k_a [Ox] + \bar{k}_H \eta_s [H'] [J'] f^2$$

sich ergebende stationäre Konzentration an HJO¹⁵ ist.

¹⁰ Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 353.

¹¹ Negatives Vorzeichen bedeutet in Verfolg der obigen Feststellungen Jodverbrauch, also (2) begleitet von (a).

¹² Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die angeschriebenen „Gleichungsformen“ als Umsetzungseinheiten.

¹³ Vgl. E. ABEL, l. c.

¹⁴ Der Kürze halber seien die Symbole eingeführt: $OxH_2 = (COOH)_2$; $OxH' = HOOC-COO'$; $\Sigma k_a [Ox] = k_a [OxH_2] + k'_a [OxH']$. Eckig geklammerte Symbole bedeuten die tatsächliche, rund geklammerte die analytische Konzentration (Mol/L).

¹⁵ Im Hinblick auf die Entstehungs- und Verschwindungsweise von J_2 (über HJO) ist im Gegensatz zu J' (vgl. Anm. 2) J_2 lediglich *Brutto-Reaktionszwischenstoff*.

Tabelle 1.

Nr.	(OxH ₂)	(HJO ₃)	(NaJO ₃)	(J ₂) _B	$v_J \cdot 10^6$	$v_{CO_2} \cdot 10^6$	φ	$\Delta t'$
47	0.300	0.300	—	0.0621	2.3	38.0	16.5	200
74	0.600	0.200	0.200	0.0868	5.33	85.0	16.0	120
77	0.950	0.200	0.200	0.0998	9.67	133	13.8	120
75	0.950	0.200	0.200	0.101	10.0	130	13.0	120
82	0.500	0.275	0.200	0.155	10.0	105	10.5	110
84	0.500	0.275	0.200	0.0790	7.7	76.4	9.9	110
98	0.300	0.400	—	0.0681	5.33	44.4	8.3	180
86	0.500	0.275	0.200	0.0208	4.7	36.5	7.8	180
81	0.500	0.275	0.200	0.0423	7.0	52.3	7.5	120
85	0.500	0.275	0.200	0.0297	5.7	41.7	7.3	110
76	0.950	0.200	0.200	0.0120	5.8	38.7	6.0	120
36	0.300	0.300	—	0.0253	6.0	35.3	5.9	240
38	0.200	0.400	—	0.0583	7.0	38.3	5.4	240
63	0.297	0.248	—	0.0858	9.25	50.0	5.4	120
91	0.500	0.275	0.200	0.0038	2.8	15.0	5.3	180
87	0.500	0.270	0.200	0.0074	3.4	17.6	5.2	170
37	0.300	0.400	—	0.0256	6.4	32.4	5.0	240
49	0.400	0.300	—	0.0394	7.6	37.8	4.9	200
54	0.950	0.450	—	0.0638	28.0	133	4.7	100
48	0.300	0.300	—	0.0636	8.7	37.0	4.3	120
92	0.500	0.275	0.200	0.0022	2.5	9.4	3.8	160
(52)	0.970	0.450	—	0.0050	8.7	32.0	3.7	180
57	0.950	0.450	—	0.0381	28.7	103	3.6	120
56	0.950	0.450	—	0.159	63.3	212	3.4	120
88	0.500	0.275	0.200	0.0047	3.6	12.1	3.4	240
59	0.950	0.450	—	0.0390	36.3	99	2.7	120
55	0.950	0.450	—	0.003	66.0	168	2.5	120
65	0.950	0.450	—	0.0411	50.7	111	2.2	120
58	0.950	0.450	—	0.130	96.7	194	2.0	120
62	0.297	0.248	—	0.0680	38.7	36.0	0.93	120
46	0.400	0.200	—	0.085	—39.0	83.0	—2.1 ¹⁶	200
44	0.500	0.100	—	0.200	—198	441	—2.2	95
43	0.500	0.100	—	0.220	—118	313	—2.7	100
72	0.150	0.100	—	0.080	—6.6	18.9	—2.9	180
42	0.500	0.200	—	0.061	—16.2	66	—4.1	200
41	0.200	0.200	—	0.266	—27.0	124	—4.6	200
39	0.300	0.200	—	0.155	—16.0	80	—5.0	200

Da unter Einführung des Trijodiongleichgewichtes $K_J (= \frac{[J_2][J']}{[J_3]})$

$$v_g = \frac{1}{6} v_{CO_2} + \frac{1}{3} v_J = \frac{1}{6} (v_{CO_2} + 2 v_J) =$$

$$= [JO_3'] [H]^2 [J'] \left\{ k_\beta + [J'] F \frac{k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B}{\rho K_J} \right\},$$

¹⁶ Die Annäherung an $\varphi = -2.0$ bedeutet, daß — dank besonders geringer J' -Konzentration — Reaktion (2) gegenüber der J_2 -OxH₂-Reaktion weitgehend zurücktritt.

so folgt

$$[J'] = \gamma \left\{ \sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1 \right\},$$

wo

$$\gamma = \frac{k_\beta \rho K_J}{2 [k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B] F}, \quad \lambda = \frac{4 [k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B]}{k_\beta^2 \rho K_J} F,$$

weiterhin

$$\eta_s = \frac{3 \rho v_g + k_H (J_2)_B}{\rho (\Sigma k_\alpha [Ox] + \bar{k}_H [H] [J'] f^2)}.$$

Daher

$$v_{CO_2} = 2 \frac{3 \rho v_g + k_H (J_2)_B}{\rho (\Sigma k_\alpha [Ox] + \bar{k}_H \gamma f^2 [H] \left\{ \sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1 \right\})} \cdot \Sigma k_\alpha [Ox]$$

und

$$\varphi = 2 \Sigma k_\alpha [Ox] \frac{3 \rho v_g + k_H (J_2)_B}{3 \bar{k}_H \gamma \rho v_g f^2 [H] \left\{ \sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1 \right\} - k_H (J_2)_B \Sigma k_\alpha [Ox]}$$

bzw.

$$k_H = \frac{6 \rho}{\mu [H] \frac{\sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1}{k_\alpha [OxH_2] + k'_\alpha [OxH']} \varphi - \frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2)},$$

$$\text{wo } \mu = \frac{3 \rho \gamma f^2}{K_H} = \frac{3 k_\beta \rho^2 K_J f^2}{2 K_H (k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B) F}.$$

Ist $\lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2} \ll 1^{17}$, so vereinfachen sich diese Beziehungen; etwa rücksichtlich k_H :

$$k_H = \frac{6 \rho}{\frac{3 \rho f^2}{K_H k_\beta} \frac{v_g \varphi}{(k_\alpha [OxH_2] + k'_\alpha [OxH']) [JO_3'] [H]} - \frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2)}.$$

Man erkennt, daß (2) nur in dem Sonderfalle bzw. in dem Zeitmomente isoliert auftritt, wenn $v_J = 0$, also wenn die Konzentrationen so gelegen sind, daß η_s im Hydrolysegleichgewicht (K_H) zu liegen kommt.

¹⁷ Dies bedeutet, daß von den drei Parallelwegen, auf denen JO_3' mit J' zu reagieren vermag, praktisch nur der in J' monomolare (Geschwindigkeitskoeffizient k_β) in Betracht kommt; bei der Mehrzahl unserer Versuche war dies der Fall.

Andererseits muß Jod unter übereinstimmenden Verhältnissen gleichsam als Schleuse wirken, deren Niveaueinstellung das relative Ausmaß der beiden Reaktionen (2) und (b) regelt. Nun ist, wie bereits erwähnt, das Niveau, auf welches sich die J' -Konzentration einstellt, zum Teil von nicht streng reproduzierbaren Verhältnissen (Teilchengröße der Bodenkörper, Schüttelung usw.) abhängig, so daß auch bei identischen Ausgangsbedingungen mit übereinstimmenden Verhältnissen nicht gerechnet werden kann; trotzdem gelang es durch möglichst sorgfältige Einhaltung aller experimentellen Details, eine Versuchsreihe (Tabelle 2) durchzuführen, bei der diese Wirksamkeit (primär in der Benzolphase) vorgegebenen Jods deutlich zutage tritt: wachsende Jodkonzentration begünstigt die Oxydation der Oxalsäure, das Verhältnis φ steigt mit steigender Jodvorlage an.

Tabelle 2

$(\text{OxH}_2) = 0.500$; $(\text{HJO}_3) = 0.275$; $(\text{NaJO}_3) = 0.200$.

Vers. Nr.	$(J_2)_B$	φ
92	0.00200	3.82
91	0.00380	5.26
88	0.00470	(3.39)
87	0.00742	5.21
86	0.0208	7.77
85	0.0297	7.32
81	0.0423	7.47
84	0.0790	9.92
82	0.155	10.5

Der sich hier im Prinzip eröffnende Weg zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten¹⁸ der Jodhydrolyse (und natürlich auch

¹⁸ Den Geschwindigkeitskoeffizienten k_H der Jodhydrolyse hat der eine von uns [E. ABEL, Z. physik. Chem. **136** (1928) 161] vor geraumer Zeit aus dem Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion zu ermitteln versucht; späterhin haben W. C. BRAY und A. L. CAULKINS [J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 44; vgl. auch W. C. BRAY und H. A. LIEBHAFSKY, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 38] in ähnlichen Versuchen k_H von gleicher Größenordnung gefunden, in der Folge aber hat H. A. LIEBHAFSKY [Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 289; J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2074; **54** (1932) 1792; vgl. auch J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3499] diesen Betrag scheinbar nicht wieder erhalten können, glaubt vielmehr zu einem um mehrere Größenordnungen höheren Wert für k_H gelangt zu sein, ohne daß bisher diese Diskrepanz Aufklärung gefunden hat. In einer kürzlich erschienenen Arbeit versucht nun der letztgenannte Forscher [J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2369], dem genannten Reaktionenspiel einen Mechanismus zugrunde zu legen, in den die Jodhydrolyse in einem vorgelagerten Gleichgewicht eintritt, der also die Bestimmung

desjenigen der inversen Reaktion) erwies sich bei kritischer Bewertung der numerischen Beträge der in obige Beziehung eingehenden Konstanten als nicht gangbar, da ihre Struktur sie gegen kleine Änderungen der Zahlenwerte allzu empfindlich macht; bereits die mangelnde Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten bringt bei den behufs Erzielung der Meßmöglichkeit nicht zu umgehenden hohen Konzentrationen der Partner eine Unsicherheit mit sich, die sich in der Termdifferenz des Nenners entscheidend auswirkt; in gleicher Richtung wirken Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von der Reaktionsdauer (vgl. S. 184), Mittelwertbildungen usw.

Bei dieser Sachlage scheint die wohl einwandfreieste Prüfung der Zusammenhänge in Variation des Jodgehaltes bei Festhaltung der übrigen Partnerkonzentrationen zu bestehen. Die geforderte Konstanz des Nenners soll dann zu einer linearen Beziehung zwischen den experimentellen Größen $v_g \varphi$ und $\frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2)$ führen, deren Bestand sich einerseits graphisch prüfen läßt und die andererseits auch eine numerische Verifikation ermöglicht, indem

$$\frac{d}{d(v_g \varphi)} \left(\frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2) \right) = \frac{3 \rho f^2}{K_H k_\beta (k_\alpha [\text{OxH}_2] + k'_\alpha [\text{OxH}]) [\text{JO}_3'] [\text{H}]} (= m)$$

sein soll, wobei aus genannten Gründen kaum mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung erwartet werden kann. Die bei dieser Prüfung verwendeten

der Hydrolysegeschwindigkeit nicht zuliebe. Ein derartiger Mechanismus ist notwendig unzutreffend, wird im übrigen natürlich auch von dem erbrachten experimentellen Material durchaus nicht gefordert. Denn da im gleichen Reaktionssystem die gleiche Reaktion bruttogemäß nur nach *einer* Richtung ablaufen kann, so muß bei der Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion zu Sauerstoff und Jod HJO bzw. JO' *Verzweigungsstelle* sein, an welcher *Reaktionsaufteilung* zwischen Sauerstoffentwicklung und — inverser — Jodhydrolyse erfolgt, eine Reaktionenweise, derzufolge die inverse Jodhydrolyse der Sauerstoffentwicklung *parallel* liegt und die daher zur Einführung der Hydrolysegeschwindigkeit in den Ansatz für den Mechanismus *zwingt*. Von Jodentwicklung zu Jodverbrauch geht das Reaktionenspiel stetig über, unter Passierung reiner H₂O₂-Katalyse, des einzigen Punktes, woselbst in der Tat Jod im (thermodynamischen) Hydrolysegleichgewicht steht, so daß der von dem einen von uns seinerzeit diskutierte Mechanismus naturgemäß für den gesamten Bereich gilt. Es liegt mit anderen Worten auch bruttogemäß keinesfalls, wie LIEBHAFSKY annimmt, Superposition der beiden Reaktionen H₂O₂ + J' → J₂ und H₂O₂ + J₂ → O₂ vor, sondern Superposition jeweils der *einen* dieser beiden Reaktionen mit H₂O₂-Katalyse.

Zahlenwerte¹⁹ (25° C)

waren folgende:

$$\begin{aligned}
 \rho &= 390^{20} & k'_\beta &= 7 \cdot 3 \cdot 10^{10}{}^{25} \\
 K_H &= 3 \cdot 10^{-13}{}^{21} & k''_\beta &= 5 \cdot 9 \cdot 10^{10}{}^{25} \\
 K_J &= 1 \cdot 39 \cdot 10^{-3}{}^{22} & k_\alpha &= 3 \cdot (0) \cdot 10^3{}^{26} \\
 \frac{[\text{OxH}'] [\text{H}']}{[\text{OxH}_2]} &= 5 \cdot 7 \cdot 10^{-2}{}^{23} & k'_\alpha &= 1 \cdot 6 \cdot 10^3{}^{26} \\
 k_\beta &= 3 \cdot 0 \cdot 10^4{}^{24} & f &= 10^{-0.358\sqrt{j} + 0.225j}{}^{27}.
 \end{aligned}$$

¹⁹ Bezogen auf Mol/L; Zeit in Minuten.²⁰ Von uns aus Verteilungsversuchen an Jod zwischen Benzol und Wasser (wässrigen Lösungen entsprechender Zusammensetzung) gesondert bestimmt.²¹ W. C. BRAY und E. L. CONNOLY, J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1485.²² R. O. GRIFFITH und A. McKEOWN, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 752; vgl. P. FEDOTIEW, Z. anorg. Chem. **69** (1911) 91. Die Abhängigkeit von der ionalen Konzentration [vgl. E. ABEL und K. HILFERDING, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 353] kommt im Rahmen der vorliegenden Versuche nicht nennenswert in Betracht.²³ H. M. DAWSON, C. K. HOSKINS und J. E. SMITH, J. chem. Soc. London, 1929 II, 1884.²⁴ E. ABEL und K. HILFERDING (l. c.) fanden $2 \cdot 4 \cdot 10^4$; eine für vorliegenden Zweck unternommene Neubestimmung ergab den etwas höheren Wert $3 \cdot 0 \cdot 10^4$. — Die vorzügliche Konstanz von k_β unter Annahme praktisch vollständiger Dissoziation der Jodsäure ließ uns auch im vorliegenden Falle die gleiche Voraussetzung beibehalten; immerhin vergleiche R. M. FUOSS und CH. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 476; E. ABEL, O. REDLICH und P. HERSCH, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 112.²⁵ E. ABEL und F. STADLER, Z. physik. Chem. **122** (1926) 49; die daselbst unter Einsetzung der analytischen H'-Konzentration (H') gegebene Geschwindigkeitsbeziehung wurde unter Verwertung der Dissoziationskonstante von HSO_4' (M. S. SHERILL und A. A. NOYES, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1861) auf die tatsächliche H'-Konzentration $[\text{H}']$ umgerechnet; man erhält (nunmehr vervollständigt)

$$-\frac{d(\text{JO}_3')}{dt} = [\text{JO}_3'] [\text{H}]^2 [\text{J}'] \{ 3 \cdot 0 \cdot 10^4 + 7 \cdot 3 \cdot 10^{10} F [\text{J}'] + 5 \cdot 9 \cdot 10^{10} F [\text{J}_3'] \},$$

wo $F = 10^{-1.43\sqrt{j} + 0.90j}$ ($= f^4$), in gutem Anschluß an das DEBYESCHE Grenzgesetz.²⁶ E. ABEL und K. HILFERDING, l. c. Die daselbst vermerkte Verlangsamung, die von der Jodseite her die Jod-Oxalsäure-Reaktion in konzentrierten Oxalsäurelösungen zu erfahren scheint und deren Ursachen noch nachgegangen werden soll, scheint unter den vorliegenden Bedingungen nicht einzutreten.²⁷ Wir wählten im Hinblick auf F (vgl. Anmerkung 25) diese Formulierung; H. M. DAWSON, C. H. HOSKINS und J. E. SMITH (l. c.) geben für f die an

Für die in Tabelle 2 enthaltenen Versuche finden sich die bezüglichen Werte in Tabelle 3 zusammengestellt. Die graphische Auftragung in Fig. 1 zeigt in der Tat sehr befriedigende Linearität mit einer Neigung

$$\operatorname{tg} \alpha = m = 4 \cdot 0 \cdot 10^8,$$

während die Berechnung $m = 2 \cdot 0 \cdot 10^8$ ergibt.

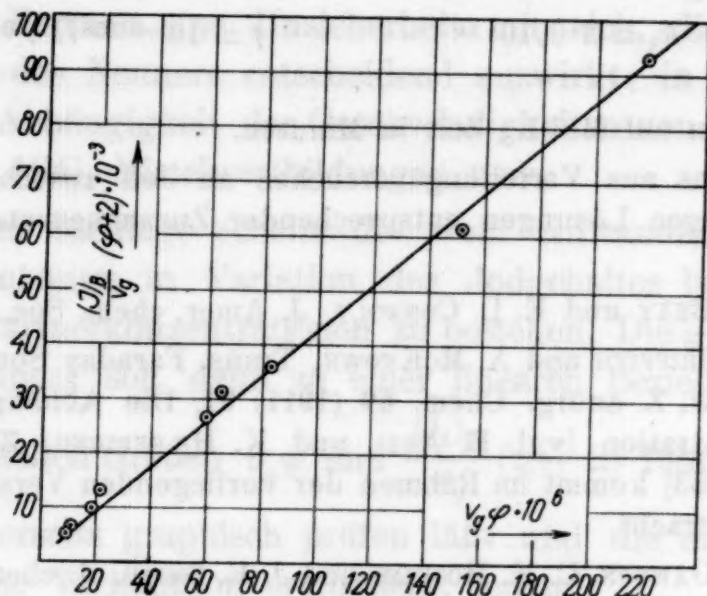


Fig. 1.

Tabelle 3.

$$[\text{OxH}_2] = 0.423; [\text{OxH}'] = 0.077; [\text{JO}_3']^{28} = 0.475; [\text{H}'] = 0.552.$$

Vers. Nr.	$(J_2)_B$	$v_g \cdot 10^6$	φ	$v_g \dot{\varphi} \cdot 10^6$	$\frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2) \cdot 10^{-3}$
92	0.00200	2.39	3.82	9.15	5.4
91	0.00380	3.45	5.26	10.9	6.4
88	0.00470	3.21	3.39 ²⁹	18.1	9.9
87	0.00742	4.06	5.21	21.1	13.2
86	0.0208	7.6	7.77	59.4	26.6
85	0.0297	8.85	7.32	64.8	31.3
81	0.0423	11.1	7.47	83.0	36.0
84	0.0790	15.3	9.92	151.5	61.5
82	0.155	20.8	10.5	218	93.2

1-1-wertigen Salzen (KCl) gefundene empirische Beziehung

$$\log f = -0.149 \sqrt{j} + 0.069 j,$$

die zu etwas größeren f , also zu etwas größeren Beträgen für m führt, ohne natürlich deren Größenordnung zu verändern.

²⁸ Siehe Anmerkung 24.

²⁹ Diese Form der Darstellung ist von der Reproduzierbarkeit der J' -Konzentration unabhängig; vgl. S. 187.

In analoger Weise sind in Tabelle 4 einige weitere Versuchsgruppen einerseits berechnet, anderseits hinsichtlich der experimentell gefundenen Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten in obiger Art diskutiert. Die Übereinstimmung muß als eine durchaus befriedigende bezeichnet werden ³⁰.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	[OxH ₂]	[OxH']	[JO ₃]	[H·]	<i>m</i> · 10 ⁻⁸	
					gef.	ber.
Tabelle 3	0·423	0·077	0·475	0·552	4·0	2·0
52, 65, 59, 57, 55, 58, 54, 56	0·809	0·141	0·450	0·591	0·9	1·0
62, 63	0·222	0·075	0·248	0·328	10·0	10·3
76, 77, 75	0·798	0·152	0·400	0·552	1·8	1·2

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure zu CO₂, die normalerweise unter Reduktion der Jodsäure zu Jod verläuft, läßt sich bei Störung der stationären Einstellung des „normalen“ Reaktionszwischenstoffes Jodion durch künstliche Aufzwingung einer stationaritätsfernen Konzentration an letzterem in Richtung der Reduktion von Jodsäure zu Jodid leiten.

2. Diese Aufzwingung einer geeigneten Jodionenkonzentration erfolgte durch Zusatz von AgJ-AgJO₃ zu Oxalsäure-Jodsäure-Lösungen.

3. Die CO₂-Entwicklung ist im allgemeinen nicht zu isolieren, sie ist von Jodumsatz begleitet, unter geeigneten Bedingungen — insbesondere bei Herabdrückung des Jodniveaus, z. B. durch Schaffung eines passenden Verteilungsgleichgewichtes — im Wege der JO₃'-J'-Reaktion von Jodentwicklung.

4. Unter solchen Verhältnissen liegt an der Verzweigungsstelle HJO des bis dahin gemeinsamen Reaktionsweges Reaktionsaufteilung zwischen den beiden über HJO entstehenden Reaktionsprodukten CO₂ und J₂ vor.

5. Steigende Jodvorlage verschiebt in Übereinstimmung mit der sich aus dem zugrunde liegenden Mechanismus ergebenden Kinetik die Ausbeute zugunsten von CO₂.

³⁰ Vgl. S. 188.

6. Der sich prinzipiell anbietende Weg der Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Jodhydrolyse aus der Aufteilung des Reaktionsproduktes zwischen CO_2 und J_2 erwies sich als numerisch nicht hinreichend gesichert. Folgerungen, die im übrigen aus der entwickelten Kinetik gezogen werden konnten, fanden ihre Bestätigung.

Dem *Verbande der Freunde der Technischen Hochschule Wien* danken wir bestens für eine uns gewidmete Zuwendung.

Untersuchungen über Azofarbstoffe I

Von

ALEXANDER ROLLETT, NIKOLAUS KUNZELMANN

und

MAGDA BALOG

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 14. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 5. 1935)

Der Einfluß der Substituenten auf die Farbe organischer Körper läßt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen, die dabei auftretenden Erscheinungen sind noch recht wenig geklärt. Die batho- bzw. hypsochrome Wirkung gewisser Gruppen bleibt nicht ohne Ausnahme, ebenso ist die oft sprunghafte Farbvertiefung durch neu eingeführte Gruppen fast immer ohne ausreichende Begründung geblieben, was in den meisten Fällen darauf zurückzuführen ist, daß einerseits die Vergleiche sich meist auf einige wenige Objekte beschränken, ohne daß die einfachen Grundkörper dabei Berücksichtigung fanden, andererseits der gegenseitige Einfluß der Substituenten untereinander nicht berücksichtigt wurde.

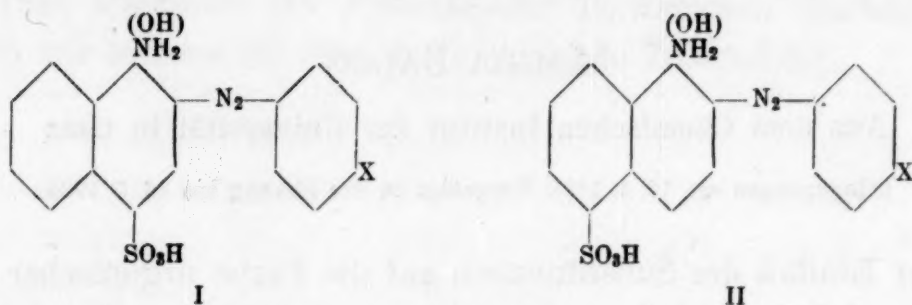
Um dieser letzten Frage, ob und wie weit ein gegenseitiger Einfluß von Substituenten untereinander stattfindet, näherzutreten, haben wir an einzelnen Azofarbstoffen systematische Änderungen durchgeführt und die erhaltenen Substanzen sowohl untereinander als auch mit den entsprechenden Grundkörpern zum Vergleich gebracht. Die Versuche sollen sich zunächst auf die Sammlung genügenden Vergleichsmaterials bei entsprechenden Stellungen und Substituenten sowie auf statistische Beobachtungen beschränken, ohne wenigstens vorerst auf die diversen zum Teil inmitten der Diskussion stehenden Theorien einzugehen.

Da die einfachen Azokörper der Benzolreihe im allgemeinen nur gelbe bis braungelbe Färbungen aufweisen, die sich zur direkten Abmusterung wenig eignen, gingen wir von Naphthylamin bzw. Naphtholsulfonsäuren aus, die mit Anilin und verschiedenen, zunächst in Parastellung substituierten Aminen zur Kupplung gebracht wurden. Der Vergleich der erhaltenen Farbstoffe untereinander erfolgte durch Abmusterung der entsprechenden Anfärbungen¹. In zweifelhaften

¹ Diese Art des Vergleiches läßt sich unseres Dafürhaltens in diesen Fällen rechtfertigen, da bei der Aufnahme durch die Faser keine Farbbänder

Fällen wurden die durch ein Taschenspektroskop (REICHERT) beobachteten Absorptionsspektren zur Hilfe herangezogen.

Den Grundkörper der ersten Reihe stellt der aus diazotiertem Anilin durch Kupplung mit 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure erhaltene Farbstoff (Formel I, $X = H$) vor, der noch gelb gefärbt erscheint.



An Stelle des paraständigen Wasserstoffes im Anilin wurden der Reihe nach die Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, $-\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$ und Cl eingeführt, bzw. die entsprechend substituierten Amine zur Darstellung der Farbstoffe verwendet.

Bei Vergleich der Anfärbungen ergibt sich, daß die Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ und Cl den Farbton des Grundkörpers nur wenig ändern (die Methyl- und noch deutlicher die Methoxylgruppe hellen etwas auf), während die Amino- und Oxygruppe eine schwache Vertiefung auslösen, wie es aus ihren Eigenschaften als Auxochrome zu erwarten ist.

Ein starkes Herausfallen aus diesen Reihen zeigen die Farbstoffe, die in Parastellung die Nitro-, Azetylamino- und Benzoylaminogruppe tragen, hingegen nimmt die Karboxylverbindung eine Mittelstellung ein.

Die Farbe der Körper reicht von Orange bis bläustichig Rot, während der Grundkörper als solcher oder mit den wenig wirksamen Gruppen substituiert gelbe bis braungelbe Farbtöne aufweist.

Die gleichen Beobachtungen ergeben sich, wenn an Stelle der Naphthionsäure die ihr isomere LAURENTSCHE Säure (1-Naphthylamin-5-sulfonsäure) (Formel II) Verwendung findet, doch ist hier in den meisten Fällen die Verschiebung noch deutlicher ausgeprägt und auch die Karboxylgruppe zeigt bereits starke sprunghafte Farbvertiefung. Auch die Sulfogruppe, die im ersten Fall fast wirkungslos bleibt, erweist sich bei dieser Säure schwach bathochrom.

rungen auftreten, was auch deshalb nicht zu erwarten ist, da die Indikator-eigenschaften, die fast allen diesen Kombinationen zukommen, erst in Ph-Ge-bieten auftreten, die außerhalb der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle liegen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Vermutung, daß nicht nur die Beeinflussung der betreffenden Gruppen durch die aromatischen Kerne, sondern auch eine solche unter den Substituenten selbst bei entsprechender gegenseitiger Stellung für die sprunghafte Farbvertiefung verantwortlich zu machen ist. Unter diesen Voraussetzungen müssen die beobachteten Erscheinungen bei Austausch der Substituenten in entsprechender Reihenfolge auftreten.

Wir haben deshalb die Aminogruppe im Naphthalinreste durch Hydroxyl ersetzt, bzw. an Stelle der Naphthylaminsulfosäuren die betreffenden Naphtholkörper zur Darstellung der Farbstoffe verwendet. In Parastellung zur Azogruppe (X) wurden in der Diazokomponente wieder dieselben Substituenten wie früher bei den Naphthylaminderivaten eingeführt.

Diese Körper zeigen im allgemeinen wesentlich lebhaftere und reinere Farben als die Aminoderivate, was sich besonders auch beim Abmustern zu erkennen gibt.

Als Grundkörper für die Vergleiche wurden wieder die im Benzolreste unsubstituierten Stoffe ($X = H$) angenommen. Schwache Vertiefung gegenüber diesen ergeben die Substituenten $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, mittelstarke bis starke $-\text{COOH}$, $-\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, $-\text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Cl , sehr stark wird die Farbvertiefung bei dem Ersatz des paraständigen Wasserstoffes durch die Aminogruppe erkennbar.

Wie erwartet, treten die Farbveränderungen in dieser Reihe in anderen Kombinationen auf. Die bei den Naphthylaminen so stark wirkende Nitrogruppe bleibt bei den Naphtholen praktisch wirkungslos, hingegen löst die Aminogruppe in Parastellung die stärkste Vertiefung aus. *p*-Anisidin als Diazokomponente, welches, mit den Naphthylaminsulfonsäuren gekuppelt, Aufhellung bewirkt, gibt mit den analogen Naphtholderivaten schwache bis mittelstarke Farbvertiefung.

Es erweist sich somit die Annahme eines oft sehr starken gegenseitigen Einflusses der Substituenten untereinander und dadurch auf die Farbe des Körpers bei den gegebenen Stellungen als richtig.

Eine weitere Anzahl von Kupplungsprodukten der gleichen Naphthalinderivate mit verschiedenen Komponenten, u. a. auch aus der Diphenyl- und der Diphenylaminreihe, weist entsprechende Erscheinungen auf.

Die Sulfogruppe im Naphthalinreste beeinflusst, soweit sich bis jetzt erkennen läßt, die Körper in der Weise, daß bei den Naphthylaminen die 1,5-, bei den Naphtholen die 1,4-Derivate stärkere Farbvertiefungen aufweisen. Es dürfte dies auf Schwächung der basischen

Eigenschaften der Aminogruppe und auf Verstärkung der sauren des Hydroxyls durch den paraständigen Sulfoest zurückzuführen sein.

Nach den vorstehenden Beobachtungen wäre zu erwarten, daß Körper vom Typus der 1,8-Amidonaphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure), die sowohl die Hydroxyl- als auch die Aminogruppe enthalten und die je nach saurer oder alkalischer Kupplung verschiedene Produkte ergeben, die oben beobachteten Erscheinungen besonders deutlich aufweisen. Die Vergleiche konnten jedoch diese Annahme nicht bestätigen. Es zeigt sich², daß die Produkte der sauren und alkalischen Kupplung selbst mit jenen Substituenten, die sich in den ersten Versuchsreihen als besonders wirksam erwiesen hatten, nur relativ geringe Farbunterschiede besitzen. Selbst das gegen die Aminogruppe so wirksame *p*-Nitranilin als Diazokomponente läßt nur sehr geringe Abweichung der sauren gegenüber der alkalischen Kupplung erkennen.

Der gegenseitige Einfluß der Amino- und der Hydroxylgruppe in peri-Stellung im Naphthalinreste ist demnach bereits so stark, daß bei einseitiger Kupplung der Ort ihres Eintrittes nur geringe Farbänderungen auszulösen imstande ist. Erst bei unsymmetrischen Diazokörpern aus H-Säure treten diese Änderungen etwas stärker in Erscheinung.

Im Gegensatz hiezu ergeben die Amino-, Azetylamino- und am stärksten die Nitrogruppe, in Parastellung zur Azogruppe in den Benzolrest eingeführt, gegen den unsubstituierten Grundkörper wesentliche Farbvertiefung. Azetyliert man dagegen die Aminogruppe der H-Säure, so tritt bei Kupplung mit *p*-Nitranilin Farberhöhung ein. Entsprechende Beobachtungen lassen sich auch bei der 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Chromotropsäure) anstellen. Nitrosubstitution gibt hier gegen den Grundkörper Aufhellung, hingegen löst die Aminogruppe eine starke Verschiebung von bläulich Rot nach Blau aus. Die gleiche Vertiefung, wenn auch wesentlich schwächer, zeigt auch die entsprechende Azetylamino-Verbindung.

Wie schon eingangs erwähnt, soll vorläufig auf theoretische Erwägungen und Erklärungsversuche nicht eingegangen werden, da die angeführten Beobachtungen, wie weitere in Gang befindliche Untersuchungen zeigen, eine Verallgemeinerung derzeit noch nicht zulassen, sondern zum Teil auf die angeführten Stellungen beschränkt sind.

² Nach Versuchen von RUDOLF BIRKNER und ERWIN KORNELSON.